

**Dehydrierung von Ameisensäure
an flüssigen Legierungen**

Bodo Schaaf



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555211_0057

DEHYDRIERUNG DER AMEISENSÄURE AN FLÜSSIGEN LEGIERUNGEN
DER SYSTEME

Tl-Bi, Tl-Sb, Tl-Sn, Tl-Pb, Tl-In, Tl-Cd, Tl-Au, Tl-Ag, Tl-Pt

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

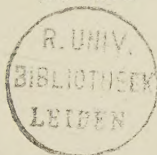
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Bodo Schaa f

aus

München

Mai 1959

Referent: Prof. Dr. G. M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 29. JULI 1959

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. April 1958 bis zum 8. April 1959 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. M. Schwab durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. M. Schwab

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und seine freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. J. Voitländer bin ich für uneigennützigte Hilfe dankbar.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Apparat	3
III. Glaswert	5
IV. Durchführung der Messungen	7
1. Aufheizung und Beschickung	7
2. Messung	8
3. Eichung der Messkapillaren	8
V. Katalysatoren	10
1. Allgemeine Betrachtungen	10
2. Der Thallium-Verlust	10
VI. Bestimmung der Aktivierungsenergie q und des Häufigkeitsfaktors B	12
1. Allgemeine Betrachtungen	12
2. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor von reinem Thallium	14
3. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Bi-Legg.	15
4. " " " an Tl-Sb-Legg.	17
5. " " " an Tl-Pb-Legg.	20
6. " " " an Tl-Sn-Legg.	22
7. " " " an Tl-In-Legg.	24
8. " " " an Tl-Cd-Legg.	26
9. " " " an Tl-Au-Legg.	27
10. " " " an Tl-Ag-Legg.	28
11. " " " an Tl-Pt-Legg.	29
12. Gesamtergebnis	30
VII. Diskussion	32
1. Häufigkeitsfaktor	32
2. Aktivierungsenergie	37
VIII. Zusammenfassung	42
Literaturverzeichnis	43

I. Einleitung

Viele praktische Erfahrungen haben gezeigt, dass nicht die ganze Oberfläche eines Katalysators katalytisch wirksam ist, sondern dass die Katalyse an örtlich begrenzten, über die ganze Oberfläche verteilten Stellen vor sich geht. Diese ausgezeichneten Stellen, „aktive Zentren“ genannt, sollen nach TAYLOR (Lit. 1) aus gittermässig wenig abgesättigten Gitterbausteinen bestehen, also aus herausragenden Ecken, Spitzen- und Kantenatomen. Nach SCHWAB und PIETSCH (Lit. 2) sind die aktiven Zentren aktive Linien an den Kanten der Kristalle des Katalysators. Gemäss der Theorie hängt die Güte eines Katalysators von der Zahl und der Energie der aktiven Zentren ab.

Im Gegensatz zu einem festen Katalysator müssen im flüssigen Zustand alle Gitterfehlstellen, Spannungen, Poreneffekte, Diffusionserscheinungen, sowie alle geometrischen Unregelmässigkeiten an der Oberfläche, wie Ecken, Risse und Abbrüche, wegfallen. Die homogene Oberfläche der Flüssigkeit ähnelt in ihren Eigenschaften einem idealen Kristalle. G. M. SCHWAB und H. H. MARTIN (Lit. 3) machten daher schon früh den Versuch, den festen Katalysator mit dem flüssigen zu vergleichen, um auf diese Weise Aufschlüsse über die aktiven Zentren zu erhalten. Gemäss der Theorie müsste die Aktivität eines Katalysators oberhalb des Schmelzpunktes abrupt verschwinden.

STEACIE und ELKIN (Lit. 4) wollten mittels des Methanolzerfalls an Zink zeigen, dass sich die Aktivität des Zinks bei Verfestigung nicht sprunghaft ändert. Ihre Messungen wurden aber zuerst von ADADUROW und DIDENKO (Lit. 5), später von SCHWAB und MARTIN (Lit. 3) angezweifelt. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Zink unter angegebenen Versuchsbedingungen mit einer Oxydhaut bedeckt war, so dass die gemessenen Effekte nicht dem Zink zuzuschreiben sind. Neueren Datums sind die Untersuchungen von RIENÄCKER und RESCH (Lit. 6) an flüssigem Zinn und Wismut. Sie stellten am Schmelzpunkt dieser Metalle das vollkommene Verschwinden der Aktivität fest. Das Verhältnis der Metalloberfläche zur Oberfläche des Reaktionsgefässes war aber bei diesen Versuchen sehr ungünstig. Es ist daher wahrscheinlich, dass lediglich der Blindumsatz an der Glasoberfläche, möglicherweise auch Verunreinigungen der Metalloberfläche gemessen wurden.

Kurz, bis in jünster Zeit war die Versuchstechnik nicht zuverlässig genug, um eindeutige Aussagen über die aktiven Zentren machen zu können.

Neben der Möglichkeit, Rückschlüsse auf das Wesen der aktiven Zentren zu ziehen, ist das Studium flüssiger Metalle in einer zweiten Hinsicht von Interesse. SCHWAB (Lit. 7) zeigte erstmals den Zusammenhang zwischen katalytischen Eigenschaften und elektronischer Struktur auf. Ameisensäure wurde an Metallen

unter Bildung von H_2 und CO_2 zersetzt. Als ersten Schritt dieser Dehydrierung nimmt man einen Elektronenübergang von der Ameisensäure in das Metall an. Der Reaktionstyp ist also die Donatorreaktion. Die Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung wird erhöht, wenn die Elektronenkonzentration im Katalysator durch Auflösen mehrwertiger Metalle (z. B. Cd, In, Sn, Tl, Hg, Sb, Pb, Bi) in Hume-Rotheryschen α -Phasen des Cu, Ag und Au steigt. Die Zunahme der Aktivierungsenergie ist proportional dem Quadrate der Zunahme der Elektronenkonzentration pro gelöstes Atom. In ähnlicher Weise verändert sich die Aktivierungsenergie, wenn man in der hexagonalen ϵ -Phase des Systems Ag-Sb die Antimonkonzentration vergrößert. Andererseits wurde festgestellt, dass Legierungen, die nicht dem Hume-Rothery-Typ angehören, die also polare und homöopolare Bindungen enthalten, gar nicht oder nicht in entsprechendem Masse eine Erhöhung der Aktivierungsenergie verursachen. Dadurch, dass die Valenzelektronen ganz oder teilweise bei der Bildung von Anionen und homöopolaren Bindungen verbraucht werden, stehen sie nicht mehr zur Erhöhung der Elektronenkonzentration, besser ausgedrückt: zum Auffüllen des Leitfähigkeitsbandes zur Verfügung. So zeigt die Verbindung Cu_2Sb die gleiche Aktivierungsenergie wie die antimonärmere ϵ -Phase desselben Systems und nur eine wenig höhere als das reine Kupfer. Die Gesetzmässigkeit zwischen der Aktivierungsenergie und der Elektronenkonzentration gelten nur innerhalb einer bestimmten Phase, während an den Phasenübergängen Unregelmässigkeiten beobachtet wurden.

Den Arbeiten von SCHWAB und HELL (Lit. 8), SCHWAB und REITZNER (Lit. 9), sowie der vorliegenden Arbeit liegt nun der Gedanke zugrunde, durch Zersetzung der Ameisensäure an einer flüssigen Metalloberfläche, von allen Unregelmässigkeiten des Gitters zu abstrahieren, so dass alle nunmehr auftretenden Effekte allein auf Grund der elektronischen Struktur der Legierungen erklärt werden dürfen.

Die Arbeit von SCHWAB und HELL (Lit. 8) behandelt die flüssigen Amalgame von Cu, Hg, Cd und Pb. Bei Zusatz dieser Metalle zu Quecksilber wurde jeweils eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie beobachtet. Der Kompensationseffekt (Thetaregel, Lit. 17) wurde sehr exakt bestätigt.

In der Arbeit SCHWAB und REITZNER wurde die Ameisensäuredehydrierung an flüssigen Zinnlegierungen gemessen. Wegen des geringen Umsatzes an diesen Legierungen trat der Blindumsatz an der Glasoberfläche störend in Erscheinung. Durch ein bestimmtes Verfahren wurde der Glaswert eliminiert. Es mussten jedoch erhebliche Fehlergrenzen in Kauf genommen werden. Als sicher gilt die Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei Zuschlag von Antimon und Wismut. Ein Kompensationseffekt (Thetaregel, Lit. 17) war nur ungenau zu erkennen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ameisensäuredehydrierung an flüssigem Thallium und den Systemen Tl-Pt, Tl-Ag, Tl-Au, Tl-Cd, Tl-In, Tl-Sn, Tl-Pb, Tl-Sb, Tl-Bi gemessen.

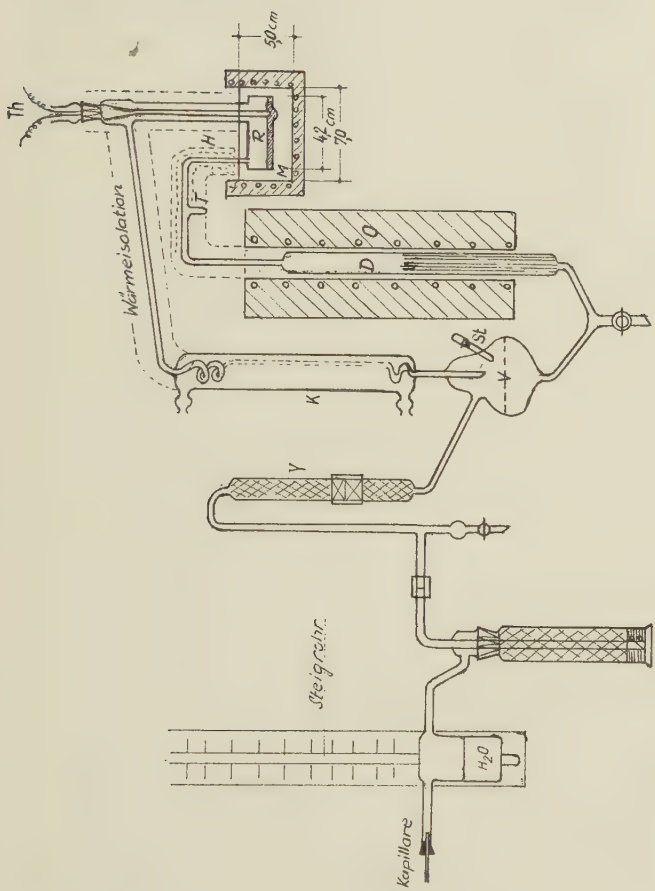
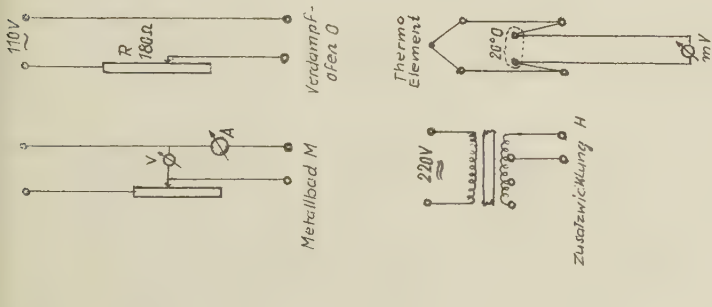


Abb. 2 Schaltskizzen

Abb. 1 Umlaufapparat für die HCOOH-Dehydrierung

II. Apparatur

Es wurde eine Apparatur verwendet, die den von SCHWAB und HELL (Lit. 8) und SCHWAB und REITZNER (Lit. 9) beschriebenen Umlaufapparaturen sehr ähnlich ist. Sie besteht aus einem Reaktionsgefäß für die flüssige Legierung, einem Verdampfer für die Ameisensäure, einem Kühler, einem Vorratsgefäß und einem Thermoelement (vgl. Abb. 1). Da während der Messungen Temperaturen von über 400°C erreicht wurden, bei denen sich die Ameisensäure schon teilweise an den Glaswänden zersetzt, war es vorteilhaft, die Beheizung des Ameisensäureverdampfers und die Beheizung des eigentlichen Reaktionsgefäßes zu trennen, damit ausschliesslich der Teil der Apparatur die hohen Temperaturen erreichte, in dem diese erwünscht waren. Das Reaktionsgefäß (R) taucht in ein elektrisch beheiztes Metallbad (M) mit Lötzinn ein. Dieses besteht aus einem Metalltopf mit einem Durchmesser von 70 cm und einer Höhe von 50 cm, der seitlich und am Boden mit einer Heizwicklung (220 V, 800 W) versehen ist. Die Grundfläche des Reaktionsgefäßes beträgt 13.2 cm². Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden zusammen mit der unzersetzten Ameisensäure durch den Kühler geleitet. Die Ameisensäure kondensiert sich und tropft in das Vorratsgefäß (V), das mit dem Verdampfer (D) verbunden ist. Der Verdampfer, ein Glasrohr, welches zur Vermeidung von Siedeverzügen mit Glaskapillaren gefüllt ist, befindet sich in einem elektrischen Röhrenofen (O). Am Verbindungsrohr zwischen Verdampfer und Reaktionsgefäß ist eine zusätzliche Heizspirale (H) angebracht. Sie soll den Ameisensäuredampf allmählich auf ungefähr die gleiche Temperatur erhitzen, die im Reaktionsgefäß herrscht, damit die Metalloberfläche gegenüber der Eintrittsstelle des Ameisensäuredampfes nicht stellenweise abgekühlt wird. (vgl. auch S. 7) Ausserdem ist an diesem Verbindungsrohr ein kurzes Glasrohr (T) angeschmolzen, welches während der Messung zugeschmolzen ist. Es dient zum Einleiten von CO₂, wenn während der Beschickung mit Metall im Reaktionsgefäß eine Schutzatmosphäre hergestellt werden muss. Um die Strömungsgeschwindigkeit konstant zu halten und grössere Tropfenansammlungen zu vermeiden, wurde die Ableitung zum Kühler mit Asbestschnur isoliert. Die Reaktionsprodukte H₂ und CO₂ führen trotz der Kühlung etwas Ameisensäure mit sich. Das Gas strömt daher zuerst durch ein Röhrchen (Y), das locker mit Glaswolle gefüllt ist. Ameisensäuretropfen können von der Glaswolle wieder in das Vorratsgefäß zurücklaufen. Dann durchströmt das Gas eine Waschflasche, die zum Blasen zählen mit wenig Wasser, darüber hinaus aber locker mit Glaswolle gefüllt ist. Der Strömungsmesser enthält als Druckflüssigkeit Wasser. Das Gas gelangt durch die Messkapillare nach aussen. Der Staudruck h (in cm) wird an der Manometerröhre abgelesen.

Zur Messung der Temperatur wird ein Kupfer-Konstanten-Thermoelement (Th) (Eichkurven Abb. 3) verwendet, dessen Lötstelle in einer dünnen Glasröhre

steckt und in das flüssige Metall taucht. An der Eintauchstelle ist das Reaktionsgefäß nach unten ausgebuchtet, damit die Lötstelle sich unterhalb des Metallspiegels befindet, so dass die Wärmeableitung des Glasrohrs nicht ins Gewicht fällt. Die Drahtenden des Thermoelementes, die in ein Dewar-Gefäß mit Wasser von 20°C tauchen, sind über ein Millivoltmeter miteinander verbunden. (Abb. 2) Die Temperatur des Metallbades und des Verdampfers kann durch Schiebewiderstände reguliert werden.

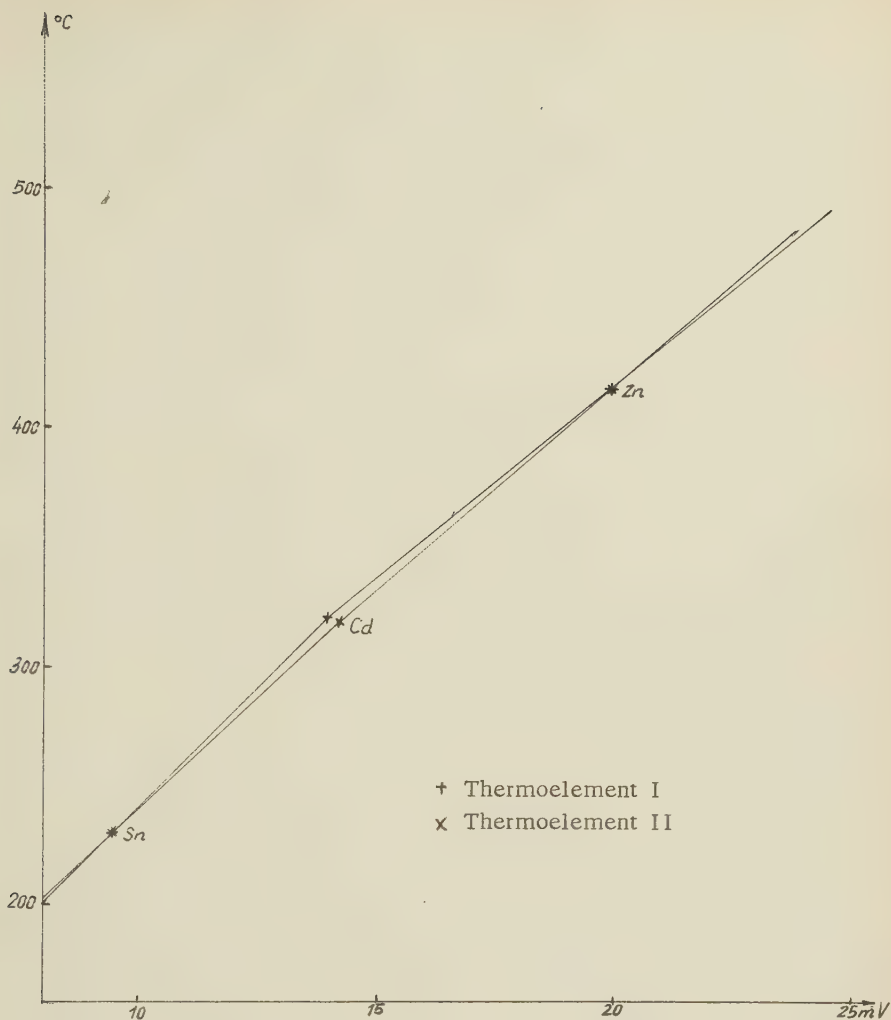


Abb. 3 Eichkurve der Thermoelemente

III. Glaswert

Bei einer Temperatur von 350°C beginnt sich Ameisensäure an Glas zu zersetzen. Dadurch tritt bei den Messungen ein zusätzlicher Umsatz auf, der das Ergebnis verfälscht. Um diesen Fehler auszumerzen, wäre es wohl das Einfachste, den Glaswert zu ermitteln und den Umsatz an den Glaswänden vom Gesamtumsatz abzuziehen. Da der Glaswert aber stark schwankt, führt dieses Verfahren zu keinem sicheren Ergebnis. Die Schwankungen des Ameisensäureumsatzes haben offenbar zwei wesentliche Ursachen.

Eine Ursache ist der Alkaligehalt des Glases, was an folgenden Beobachtungen zu erkennen ist: Kocht man ein Reaktionsgefäß aus Jenaer Glas (Oberfläche von 50,4 cm²) zuerst einige Stunden mit 20proz. Salzsäure aus, so erhält man nach dem Waschen und Trocknen einen Umsatz von 1,1 cm³ Zersetzungsgas pro Minute bei einer Temperatur von 490°C. Im Laufe von 2 Tagen steigt der Umsatz bei gleicher Temperatur schliesslich auf 3-3,3 cm³/Min. Das ist ungefähr der gleiche Umsatz, den das unbehandelte Jenaer Gefäß aufweist. Durch die Salzsäure wird Alkali oberflächlich aus dem Glas herausgelöst. Bei der Temperatur von 490°C diffundieren aber aus dem Glasinneren allmählich wieder Alkaliionen nach.

Eine weitere Beobachtung ist, dass ein etwa gleich grosses Gefäß aus Supremaxglas (Alkaligehalt 0,6% gegenüber 7% bei Jenaer Glas) in unbehandeltem Zustand einen Umsatz von 1,1-1,5 cm³ Zersetzungsgas pro Minute hat. Das ist die Hälfte bzw. der dritte Teil des Umsatzes an Jenaer Glas bei 490°C.

Die zweite Ursache ist die Empfindlichkeit des Glaswertes gegenüber Temperaturschwankungen. Kühlt man ein Reaktionsgefäß aus Jenaer Glas um 50° etwa von 490-440°C ab und heizt dann wieder auf 490°C auf, so erhält man auch nach tagelangem Zuwarten nicht annähernd den anfänglichen Glaswert. Die Schwankungen sind bei Jenaer Glas erheblich, aber auch Supremaxglas ist nicht unempfindlich. Vermutlich beeinflussen also auch Spannungen im Glas die Ameisensäure-Zersetzung. Diese Vermutung erfür eine Bestätigung, als ein Reaktionsgefäß aus Jenaer Glas nach der Anfertigung irrtümlicherweise nicht im Ofen entspannt wurde. Bei 490°C zeigte es einen Umsatz von 17 cm³/Min. gegenüber 3-4 cm³/Min in entspannten Zustand.

Da es unmöglich ist, den unzuverlässigen Glaswert unter Kontrolle zu bekommen, bleibt nur übrig, ihn zu eliminieren. Das geschieht, indem man die Oberfläche des Katalysators gegenüber der Glaswand verhältnismässig gross macht. Am günstigsten erwies sich ein Jenaer Glasgefäß (Supremaxglas ist sehr bruchempfindlich, so dass der Auftrieb, der durch das Metallbad hervorgerufen wird, schon

einen Bruch verursachen kann), dessen Bodenfläche 13.2 cm^2 betrug. Bei einer grösseren Bodenfläche wird der Umsatz so gross, dass ein beträchtlicher Teil der Ameisensäure mitgerissen wird und fortgesetzt die Kapillare verstopft. Bei einem Glasgefäss mit der Bodenfläche von 13.2 cm^2 ist der Umsatz von weniger als $2 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ an der Glasoberfläche gegenüber ca. $85 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ Gesamtumsatz bei 490°C unerheblich.

IV. Durchführung der Messungen

1. Aufheizung und Beschickung.

An die mit konzentrierter Salpetersäure gereinigte, mit Wasser gespülte und mit Luft getrocknete Apparatur wird ein neu angefertigtes Reaktionsgefäß (R) so angeschmolzen, dass das Glasrohr des Thermoelements (Th) sich richtig in der Ausbuchtung am Boden befindet. Dann wird das Vorratsgefäß mit reiner Ameisensäure etwa halb gefüllt. Verdampfer (D), Metallbad (M) und Zusatzspirale (H) werden angeheizt. Das Reaktionsgefäß wird in das Metallbad eingetaucht, welches auf einer Temperatur gehalten wird, bei der die Ameisensäure sich nicht kondensiert, aber auch noch nicht zersetzt. Dann wird die Zusatzspirale auf eine Temperatur gebracht, bei der das Glas eben zu katalysieren beginnt, was mit einer sehr empfindlichen Kapillare festgestellt wird (vgl. S. 3). Inzwischen wird der Verdampferwiderstand so reguliert, dass etwa 10 Tropfen Ameisensäure/Min. übergehen. Dann wird das Metallbad auf 490°C erhitzt. Die zum Messen verwendete Kapillare darf bei dieser Temperatur einen Staudruck von höchstens 1-1,5 cm (H_2O) verursachen. Hat man sich hiervon überzeugt, kühlt man auf mittlere Messtemperatur (410°C) ab. Die Apparatur ist fertig zum Beschicken.

Die Oxydkrusten des Thalliums werden mit verdünnter HNO_3 entfernt. Das Metall wird mit viel Wasser abgespült und unter Wasser zerkleinert. Nach schnellem Trocknen werden rasch 60 g abgewogen. Das nur leicht angelaufene Metall wird unter Ameisensäure wieder blank. Nun wird der Rohransatz T geöffnet und während das Thermoelement entfernt wird, ein kräftiger CO_2 -Strom eingeleitet, der die Apparatur durch den Schliff für das Thermoelement wieder verlässt. Gegen diesen CO_2 -Strom lässt man nun die noch ameisensäurefeuchten Thalliumstücke, ohne dass sie mit Sauerstoff in Berührung kommen, in das vorbereitete (s. oben) Reaktionsgefäß fallen. Das Reaktionsgefäß ist dabei etwa auf 350°C erhitzt, damit sich das eingebrachte Thallium sofort verflüssigt und verteilt. Während das Thermoelement wieder eingesetzt wird, stellt man den CO_2 -Strom ab und schmilzt den Rohransatz trotz eines gewissen Innendruckes, der durch die fortgesetzt verdampfende Ameisensäure bzw. durch die nunmehr am Tl entstehenden Zersetzungsgase hervorgerufen wird, vorsichtig und unter schneller Abkühlung der Schmelzstelle zu. An sich ist die Apparatur jetzt zum Messen bereit. Doch blieb sie meist über Nacht bei ca. 400°C stehen, um aus den Röhren und der Waschflasche den letzten Rest Luft zu vertreiben.

Das Arbeiten unter Ausschluss von Sauerstoff ist notwendig, um die Bildung von Tl_2O zu verhindern, das bei den Versuchsbedingungen sofort mit dem Glas reagiert. Das Glas wird dabei grau und blind. Die Graufärbung verschwindet

nicht einmal durch die Behandlung mit Königswasser oder Chromschwefelsäure. Die Empfindlichkeit des Glases gegen Ti_2O bedingt auch, dass ein Reaktionsgefäß nur für eine Legierungsreihe zu verwenden ist. Bei dem Entfernen der gemessenen Legierung würde die Glasoberfläche mit Ti_2O verunreinigt bleiben.

Die Metalle, die zur Herstellung der Legierungen zugesetzt werden müssen, werden auf ähnliche Weise eingeführt. Da es sich jedoch jeweils um eine kleinere Menge Metalls handelt und daher die Prozedur schneller geht, genügt ein CO_2 -Strom, der durch den Einfüllstutzen (St) am Vorratsgefäß eingeleitet wird. Dieser ist mit einem kleinen Schliff verschlossen, so dass man das lästige Zuschmelzen vermeidet.

2. Messung.

Vor und nach jeder Messung wird das Reaktionsgefäß kurzzeitig aus dem Metallbad herausgehoben, um zu kontrollieren, ob die Katalysatoroberfläche blank und weiss ist. Nach der Kontrolle bedeckt man das Metallbad zur Wärmeisolation mit einer Asbestplatte und wartet etwa 10 Minuten.

Die Temperatur ist über die ganze Metalloberfläche praktisch konstant. Jedenfalls wurde das flüssige Metall in kreisende Bewegung versetzt und dabei keine Veränderung am Thermoelement beobachtet.

Während der Messung wird die Temperatur im Zeitraum von etwa einer Stunde von 385°C auf 460°C erhöht und etwa alle $3,7^\circ$ ($0,2\text{ mV}$) entsprechend einem Zeitintervall von etwa 3 Minuten die Steighöhe h am Strömungsmesser abgelesen. Innerhalb einer weiteren Stunde wird die Temperatur in derselben Weise wieder auf 385°C erniedrigt. Die Kurven für steigende und fallende Temperatur sind in den meisten Fällen praktisch identisch. Manchmal ist die letztere ein wenig parallel nach oben verschoben. Jede Legierung wird je zweimal temperatúraufwärts und -abwärts gemessen.

Es wurde mit zwei Apparaturen gearbeitet, die für reines Thallium hinsichtlich Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor übereinstimmende Ergebnisse lieferten.

3. Eichung der Messkapillaren.

Ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Staudruck h , der sich im Strömungsmesser ausbildet. Die Kapillaren werden wie folgt geeicht: Bei einer konstanten Temperatur wird auch sehr bald die Steighöhe h ruhig bleiben. Man liest die Steighöhe ab und verbindet darauf das freie Ende der Kapillaren mit einem passend gebogenen Glasrohr so, dass das ausströmende Gas in einer Bürette

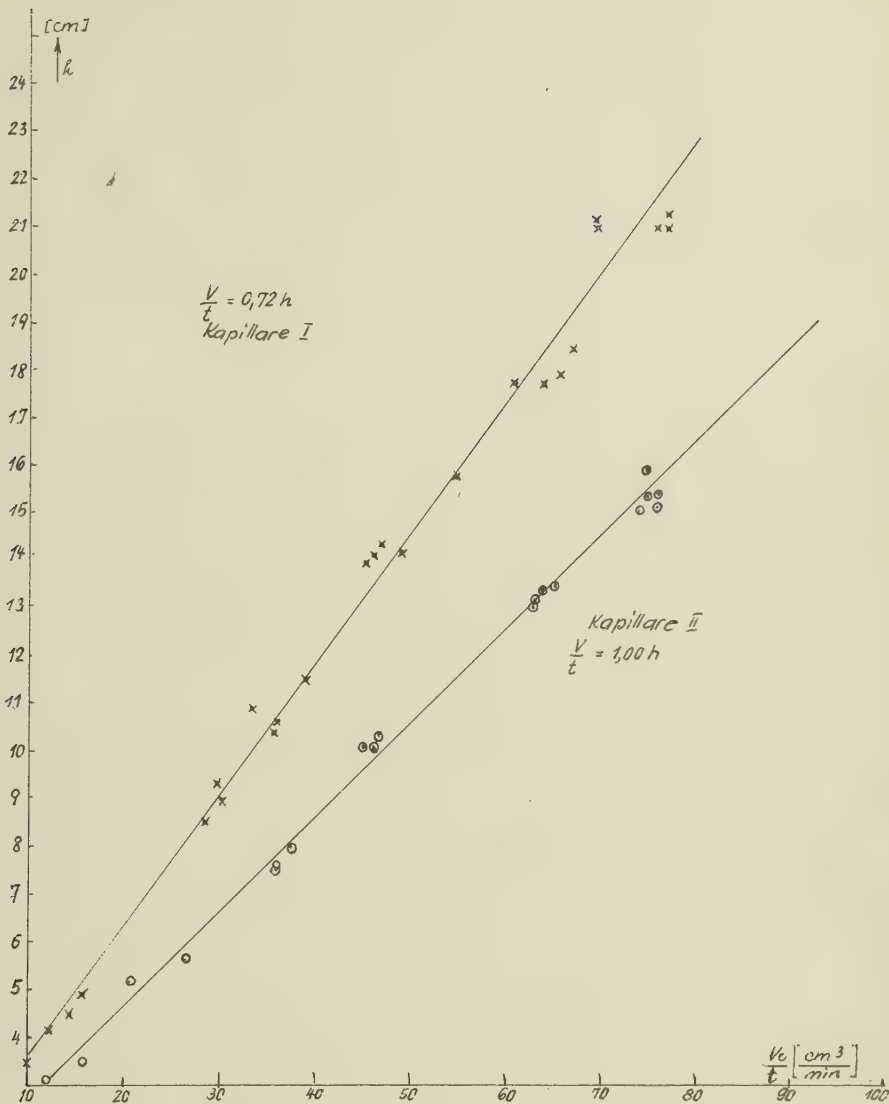


Abb. 4 Eichkurven der Kapillaren

aufgefangen und gemessen wird, welche umgekehrt in einem mit Wasser (20°C) gefüllten Gefäß steht. Beim Eintauchen des Glasrohres in das Gefäß steigt infolge des zusätzlichen Strömungswiderstandes der Staudruck an und sinkt kurz danach auf einen gewissen Grenzwert. Wenn der Druck konstant ist, strömt die gleiche Menge Gas aus wie vor dem Eintauchen. Nun wird das pro Minute entwickelte Gasvolumen gemessen, auf Normalbedingungen reduziert und zur ursprünglich abgelesenen Steighöhe in Beziehung gesetzt. Die Eichkurven verlaufen linear (Abb. 4) nach den Beziehungen:

$$\text{Kapillare I:} \quad \frac{v_0}{t} = 0.72 h \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\text{Kapillare II:} \quad \frac{v_0}{t} = 1.00 h \quad (\text{Gl. 2})$$

v_0/t ist das in der Zeiteinheit entwickelte Volumen bei Normalbedingungen in $\text{cm}^3/\text{Min.}$ und h ist die Steighöhe in cm.

Zur Aufstellung der Diagramme, aus denen man die Aktivierungsenergie errechnet, ist es nicht notwendig, die v_0/t -Werte zu verwenden. Es genügt die Steighöhe h . Doch benötigt man die Beziehung zur Bestimmung des Häufigkeitsfaktors B .

V. Die Katalysatoren

1. Allgemeine Betrachtungen.

Als flüssige Katalysatoren des Ameisensäurezerfalls eignen sich nur Metalle und Legierungen, die bei Temperaturen von höchstens 360-370°C schmelzen (vgl. auch die Arbeiten: SCHWAB u. HELL, Lit. 8, SCHWAB und REITZNER, Lit. 9). Da die Messtemperaturen von 385-460°C wegen des immer grösser werdenden Glaswertes nicht wesentlich erhöht werden können, mussten die Messungen einiger Legierungsreihen aus diesem Grunde bei einer bestimmten Zusammensetzung abgebrochen werden (z. B. Tl-Pt, Tl-Ag, Tl-Au, Tl-Sb). Manche Thalliumlegierungen sind bei höheren Dotierungen deshalb nicht mehr eindeutig zu messen, weil der Umsatz allmählich zu klein wird (Tl-Sn, Tl-Pb), oder weil der Dampfdruck über der Legierung so gross wird, dass das in den kühleren Zonen der Apparatur erstarrende Metall zu stören beginnt (Tl-Cd, Tl-Sb, Tl-In).

2. Der Thalliumverlust.

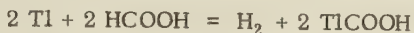
Das Reaktionsgefäss wurde aus Gründen, die Seite 8 beschrieben sind, nur zur Messung einer Legierungsreihe benutzt. Daher war es möglich, am Schluss das abgekühlte Gefäss zu zerschlagen und den Regulus zurückzuwiegen. Dabei wurde ein Gewichtsverlust von durchschnittlich 3g festgestellt. Dieser Verlust erklärt sich nur zum kleinen Teil aus dem Umstand, dass bei starker Gasentwicklung, unterstützt von einem kräftigen Siedeverzug der Ameisensäure (Siedeverzüge waren an sich sehr selten), manchmal ein wenig Legierung mitgerissen wurde und in den Ableitungsröhrchen erstarrte. Analysiert man nämlich die unzersetzt übergegangene Ameisensäure im Vorratsgefäss, so stellt man fest, dass sie Thalliumformiat enthält. Es wurde nun untersucht, wieviel Thalliumformiat während einer Messung überging.

Die Ameisensäure wurde auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene eingedampft, das Thalliumformiat mit Wasser aufgenommen und mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n KJ-Lösung versetzt. Das Thalliumjodid wurde abfiltriert und der Rest des Kaliumjodids mit Thiosulfat zurücktitriert.

Enthielt das Reaktionsgefäss nur reines Thallium, so gingen während einer Messung bei steigender und fallender Temperatur zusammen durchschnittlich etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Tl über (entsprechend 5 ccm $\frac{1}{10}$ n KJ-Lösung). Bei den 40- oder 50proz. Legierungen war es durchschnittlich nur noch $1 \cdot 10^{-4}$ Mol Tl.

Nehmen wir an, das übergegangene Thalliumformiat sei ausschliesslich während einer Messung entstanden. (Es könnte auch während der Beschickung mit Metall entstanden sein, besonders dann, wenn trotz des schützenden CO₂-Stromes

etwas Sauerstoff zum Thallium gelangt wäre. Das Thalliumformiat müsste sich zunächst im System in einer kühleren Zone angesammelt haben und nun auch während der Messungen von den Ameisensäuredämpfen allmählich mitgerissen werden.) Dann würde neben der Ameisensäurezersetzungsreaktion noch die Reaktion:



ablaufen. Eine andere Reaktion kommt nicht in Frage, da bei der Untersuchung der Gase mit dem Gaschromatographen (Beckmann) kein CO festgestellt werden konnte.

Zur Bildung eines Mols Wasserstoff sind zwei Äquivalente Thallium nötig. Das bedeutet, dass $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Tl $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol H_2 erzeugen. Das sind ungefähr $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ während zwei Stunden. Auf eine einzelne Messung entweder bei steigender oder fallender Temperatur treffen dann nur ca. $0,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$. Wie man sieht, liegt dieser Fehler weit unter dem des Glaswertes, der bei höchster Mess-temperatur etwa 2 cm^3 Zersetzungsgas pro Minute beträgt (vgl. S. 5).

Werden auch die Messungen selbst nicht durch den Thalliumverlust gestört, so verschieben sich doch auf die Dauer die Gewichtsprozente der Legierungen um so mehr, als die Apparate nicht nur während der Messung, sondern Tag und Nacht in Betrieb sind. Die Gehaltsprozente mussten also korrigiert werden. Es wurde schon (S.10) erwähnt, dass nicht der ganze Gewichtsverlust ein Thalliumverlust ist, weil auch manchmal etwas Legierung überging. Es wurde daher von der letzten Legierung jeder Reihe eine Analyse gemacht und der sich nun ergebende Thalliumverlust auf alle Legierungen umgerechnet. Diese Rechnung war nicht besonders heikel, da im Höchstfalle ein Fehler von 2% (Tl-Pb) zurückgerechnet werden musste. Bei der Verteilung des Verlustes stützten wir uns auf die Erfahrung dass bei reinem Thallium im groben Durchschnitt fünfmal mehr Thalliumformiat übergegangen war, als bei den 40-50proz. Legierungen. Der Verlust wurde also degressiv auf die Legierungen so verteilt, dass bei dem reinen Thallium jeweils fünfmal mehr abgezogen wurde als bei der Legierung mit 40- oder 50proz. Dotierung. Die korrigierten Gewichtsprozente erscheinen in Atomprozente umgerechnet in den Tabellen Seite 15 ff.

VI. Bestimmung der Aktivierungsenergie q und des Häufigkeitsfaktors B

1. Allgemeine Betrachtungen.

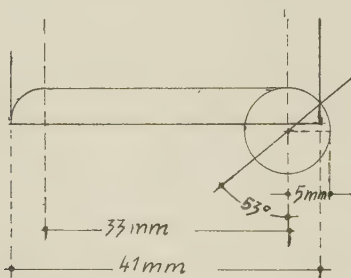
Ameisensäure zerfällt an Metallen nach nullter Ordnung zu CO_2 und H_2 . Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt die ARRHENIUSsche Gleichung:

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (\text{Gl. 3})$$

oder
$$k = 10^B \cdot 10^{-q/4.57 T}, \quad (\text{Gl. 4})$$

worin k als der Umsatz in $\text{cm}^3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ je Minute und cm^2 Katalysatoroberfläche, q als Aktivierungsenergie in cal pro Mol Ameisensäure, B als Häufigkeitsfaktor (dimensionslos, aber abhängig vom Einheitsmass für k; $B = \log k_0/[k]$), T als Reaktionstemperatur in $^\circ\text{K}$ und R als allgemeine Gaskonstante in $\text{cal}/^\circ\text{K}$ definiert sind.

Die Katalysatoroberfläche wurde wie folgt ermittelt: Der Durchmesser (41 mm) des Reaktionsgefäßes ist bekannt. Die Bodenfläche wäre demnach $r^2 \pi = 13.2 \text{ cm}^2$.



Man kann darüber hinaus auch die Oberfläche des Meniskus berücksichtigen. In eine massgerechte Zeichnung des Reaktionsgefäßes (Abb. 5) trägt man den Schnitt des Meniskus nach Ausmessung des Regulus ein. Den Radius und den eingeschlossenen Winkel dieses Bogens liest man aus der Zeichnung ab und errechnet die Länge des Bogens. Ferner liest man den Durchmesser der in der Mitte befindlichen praktisch

ebenen Oberfläche ab. Der Radius dieser Fläche und der der Bodenfläche werden gemittelt. Der Umfang des Kreises mit dem gemittelten Radius multipliziert mit der Bogenlänge ergibt die Oberfläche des Meniskusringes. Sie wird zur restlichen Oberfläche addiert. Es wird angenommen, dass der Oberflächenverlust durch das eingetauchte Thermoelementröhrchen ausgeglichen wird vom Oberflächenengewinn, den die Ausbildung eines Meniskus an diesem Röhrchen darstellt. Oberfläche des Meniskusringes:

$$\text{Bogen} \cdot 2\pi r = 0.462 \cdot \frac{2.05 + 1.65}{2} \cdot 2\pi = 5.38 \text{ cm}^2$$

Oberfläche des Restkreises: 8.52 cm^2

Gesamtoberfläche: 13.9 cm^2

Durch Logarithmieren der Gl. 4 erhält man

$$\log k = B - q/RT. \quad (Gl. 5)$$

Es wird jedoch nicht die Reaktionsgeschwindigkeit k , sondern die Steighöhe h am Manometer gemessen, die mit k durch die Beziehung $k = c \cdot h/O$ verbunden ist, wobei c für die Kapillare I 0.72, für die Kapillare II 1.00 ist und die Katalysatoroberfläche $O = 13.9 \text{ cm}^2$ beträgt.

Es wird dann für die Kapillare I:

$$k = \frac{0.72}{13.9} \cdot h = 0.0521 h \quad (Gl. 6)$$

$$\text{und} \quad \log h = -q/4.57T + B - \log 0.0521 \quad (Gl. 7)$$

Für die Kapillare II:

$$k = \frac{1.00}{13.9} \cdot h = 0.0719 \quad (Gl. 8)$$

$$\text{und} \quad \log h = -q/4.57T + B - \log 0.0719 \quad (Gl. 9)$$

Für die graphische Ermittlung von q wird $\log h$ gegen $1/T$ aufgetragen. Es entstehen Geraden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie q errechnet werden kann.

Zur Bestimmung des Häufigkeitsfaktors wird Gl. 7 bzw. Gl. 9 umgeschrieben:

$$B = q/4.57 T + \log h + \log 0.0521 \quad (Gl. 10)$$

$$\text{oder} \quad B = q \cdot 1.4/4.57 + \log h_{1.4} - 1.28 \quad (Gl. 11)$$

$$\text{bzw.} \quad B = q/4.57 T + \log h + \log 0.0719 \quad (Gl. 12)$$

$$\text{oder} \quad B = q \cdot 1.4/4.57 + \log h_{1.4} - 1.14 \quad (Gl. 13)$$

Man entnimmt den Geraden den Wert für q sowie den zu einer bestimmten Temperatur ($T = 442^\circ\text{C}$, $1/T = 1.4 \cdot 10^{-3}$) gehörenden Wert $\log h$.

2. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor von reinem Thallium.

Zur Messung wurde ein reines Thallium von der Firma Duisburger Kupferhütte A.G. verwendet, von dem folgende Analyse vorliegt:

Pb:	0.02 %	Cu:	0.0004 %	Mg:	Spuren
Cd:	0.0005 %	Fe:	Spuren		
Ag:	0.003 %	Ca:	Spuren		

Tabelle 1 zeigt die Werte von q und B für reines Thallium, die jeweils zu Anfang einer Legierungsreihe gemessen wurden. Abb. 5 zeigt ein Beispiel für die Aktivierungsenergie an reinem Thallium.

Tabelle 1

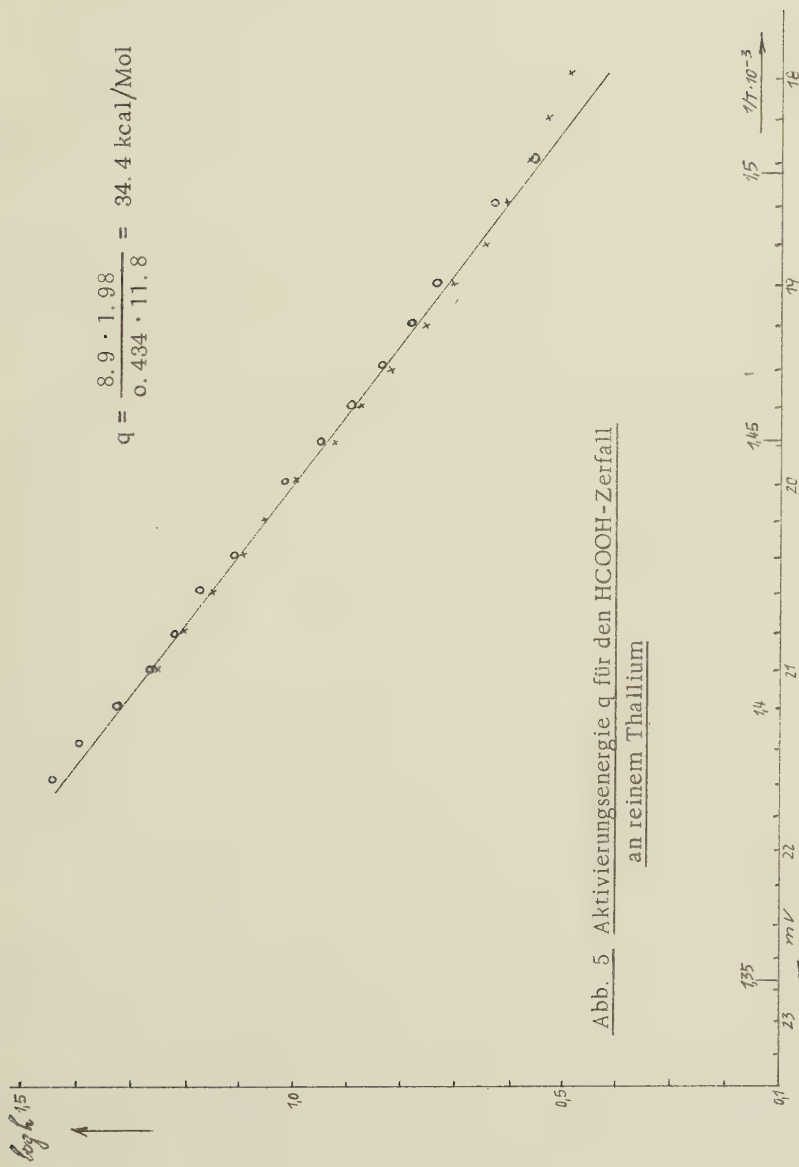
Tl für die	Bi-Reihe	Sb-Reihe	Sn-Reihe	Pb-Reihe	Cd-Reihe
q				34.8	
	34.6	35.8	33.0	34.3	35.4
	34.4	33.8	35.2	34.6	35.1
	34.5	34.8	34.1	34.6	35.3
B				10.85	
	10.77	11.00	10.1	10.68	10.74
	10.57	10.40	10.8	10.78	10.68
	10.67	10.70	10.4	10.74	10.71

Tl für die	In-Reihe	Au-Reihe	Ag-Reihe	Pt-Reihe
q				
	34.9	35.6	34.9	33.4
	35.7	34.4	34.6	34.5
	35.3	35.0	34.8	34.0
B				
	10.62	10.79	10.65	10.26
	10.90	10.50	10.51	9.98
	10.76	10.67	10.58	10.12

Der Durchschnitt für die Aktivierungsenergie q bei reinem Thallium:
 34.7 ± 0.6 kcal/Mol.

Für den Häufigkeitsfaktor B : 10.6 ± 0.2

Die Übereinstimmung der Einzelwerte ist befriedigend.



$$q = \frac{8.9 \cdot 1.98}{0.434 \cdot 11.8} = 34.4 \text{ kcal/Mol}$$

Abb. 5 Aktivierungsenergie q für den HCOOH-Zerfall
an reinem Thallium

3. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Bi Legierungen.

Abb. 6 zeigt die Schmelzkurve des Systems Tl-Bi nach M. HANSEN (Lit. 10). Zur Herstellung der Legierungen wurde Wismut puriss. As-frei (Merck) verwendet. Die Legierungen wurden in zwei Reihen gemessen, die eine ausgehend von reinem Thallium bis zur 40proz. Legierung, die andere ausgehend vom Wismut bis zur 45proz. Legierung. Der Gewichtsverlust der 40proz. Legierung der ersten Reihe betrug 3g. Verrechnet man ihn vollständig als Thalliumverlust, würde das eine Verschiebung der Zusammensetzung von 40% auf 41.2% ergeben. Die Analyse (Trennung des BiPO_4 , Lit. 15, Tl als Tl_2CrO_4 , Lit. 11 und Bi als BiPO_4 , Lit. 12) ergab einen Mittelwert von 41.01% Bi. 1% Bi verteilt sich nach dem beschriebenen Schlüssel (S. 11) wie folgt auf die Legierungen:

Eingewogene Gew. % Bi:	0	1	5	10	20	30	40
korrigierte Gew. % Bi:	0	1.28	5.51	10.7	20.84	30.94	40.0
Atom % Bi:	0	1.25	5.45	10.52	20.6	30.0	40.6

Der 45proz. Legierung, der letzten der zweiten Versuchsreihe, fehlten ebenfalls 3g. Als Thalliumverlust verrechnet würde eine 46.4proz. Bi-Legierung resultieren. Die Analyse ergab aber einen Mittelwert von 45.93%, so dass nur 0.93% zurückzurechnen sind. In der Tat war bei dieser Reihe etwas Legierung übergegangen. (vgl. S. 10)

Eingewogene Gew. % Bi:	45	50	55	60	63	67.2	70
korrigierte Gew. % Bi:	46	50.7	55.4	60.2	63.1	67.2	70
Atom % Bi:	45.5	49.7	54.9	59.6	62.7	66.7	69.6

(TlBi_2)

Eingewogene Gew. % Bi:	75	80	90
korrigierte Gew. % Bi:	75	80	90
Atom % Bi:	74.6	79.7	89.8

Von der Korrektur sind in diesem Falle nur die thalliumreicheren Legierungen betroffen. Nur bei ihnen wurde das Übergehen von Thalliumformiat beobachtet.

Abb. 7 (Lit. 13) zeigt die Leitfähigkeiten des Systems Tl-Bi in festem Zustand für die Temperaturen 80 und 100°C. Darüber hinaus sind die mittleren Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zwischen 0 und 100°C und die wahren Temperaturkoeffizienten für 80°C eingetragen.

Abb. 8 zeigt die Aktivierungsenergien von Tl-Bi Legierungen. Tabelle 2 enthält Aktivierungsenergien, Häufigkeitsfaktoren und die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei der Temperatur 442°C. ⁺⁾

Tabelle 2: System Tl-Bi

Atom % Bi	q [kcal/Mol]	B	$k \text{ 442}^\circ \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}} \right]$
0	34.6	10.77	1.479
	34.4	10.57	1.097
	34.5 $\pm$ 0.1	10.67 $\pm$ 0.10	1.288 $\pm$ 0.191
1.25	34.2	10.57	1.230
	33.1	10.22	1.230
	33.7 $\pm$ 0.6	10.40 $\pm$ 0.18	1.230 $\pm$ 0.000
5.45	34.0	10.54	1.318
	32.8	10.15	1.230
	33.9 $\pm$ 1.1	10.35 $\pm$ 0.20	1.274 $\pm$ 0.044
10.52	32.4	9.88	0.912
	31.9	9.78	0.977
	32.2 $\pm$ 0.3	9.83 $\pm$ 0.50	0.945 $\pm$ 0.033
20.6	32.9	10.02	0.832
	31.8	9.67	0.871
	32.4 $\pm$ 0.6	9.85 $\pm$ 0.18	0.852 $\pm$ 0.020
30.0	36.8	11.00	0.631
	36.4	10.95	0.631
	36.6 $\pm$ 0.2	10.98	0.631 $\pm$ 0.000
40.6	39.2	11.60	0.398
45.5	39.8	11.78	0.380
	40.0	11.92	0.447
	39.9 $\pm$ 0.1	11.85 $\pm$ 0.7	0.413 $\pm$ 0.034
49.7	43.0	12.65	0.295
	41.0	12.14	0.372
	42.0 $\pm$ 1.0	12.40 $\pm$ 0.26	0.334 $\pm$ 0.039

⁺⁾ Es fällt auf, dass die Häufigkeitsfaktoren der drei letzten Legierungen (74.6, 79.7, 89.8% Bi) verhältnismässig klein sind (vgl. auch Abb. 28). Der Umsatz wurde bei den beiden letzten Legierungen so klein, dass der log h nicht mehr bei 442°C abgelesen werden konnte.

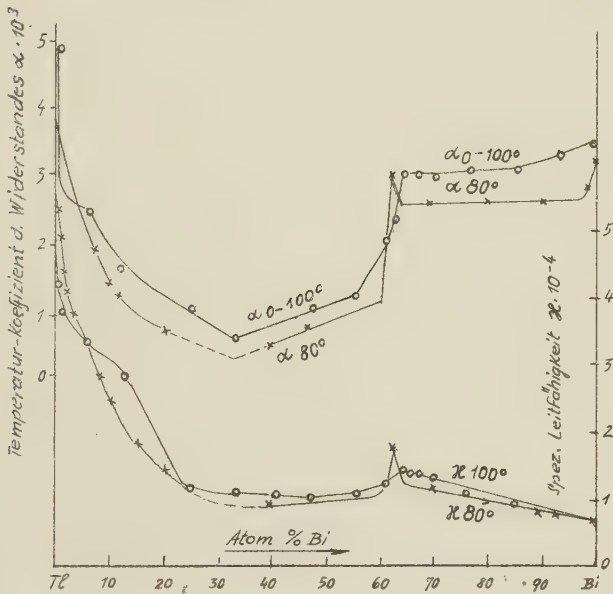
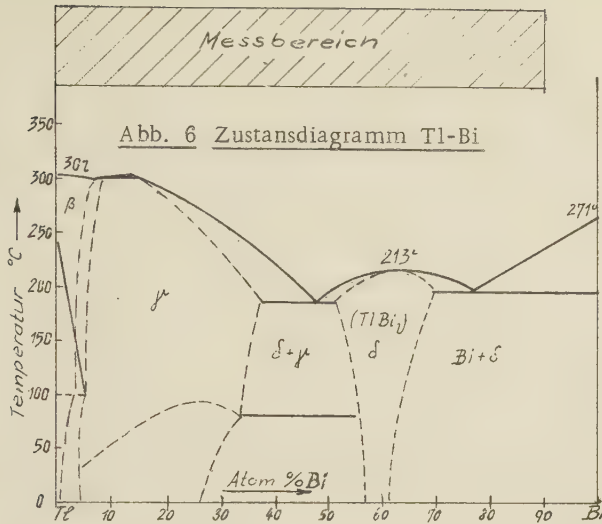


Abb. 7 Spezifische elektrische Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient des Widerstandes der Tl-Bi-Legierungen



Abb. 8 Aktivierungsenergien von Tl-Bi-Legierungen

Fortsetzung Tabelle 2: System Tl-Bi

Atom % Bi	q [kcal/Mol]	B	$k \cdot 4420 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}} \right]$
54.9	46.2	13.67	0.331
	45.6	13.47	0.331
	45.9 $\pm$ 0.3	13.57 $\pm$ 0.10	0.331 $\pm$ 0.000
59.6	45.6	13.35	0.251
62.7 (TlBi ₂)	42.5	12.49	0.331
	40.5	12.74	0.331
	41.5 $\pm$ 1.0	12.62 $\pm$ 0.13	0.320 $\pm$ 0.020
66.7	42.5	12.39	0.195
	40.7	12.38	0.251
	41.6 $\pm$ 0.9	12.39 $\pm$ 0.1	0.223 $\pm$ 0.28
69.5	(41.4)	12.80	0.417
	40.0	11.64	0.234
	40.7 $\pm$ 0.7	12.22 $\pm$ 0.58	0.326 $\pm$ 0.092
74.6	42.6	12.30	0.186
	41.5	11.92	0.158
	42.1 $\pm$ 0.6	12.11 $\pm$ 0.19	0.172 $\pm$ 0.014
79.7	40.5	11.50	-
	41.4	11.67	-
	41.0 $\pm$ 0.5	11.59 $\pm$ 0.09	
89.8	40.5	11.10	-
	40.4	11.07	-
	40.5 - 0.1	11.09 $\pm$ 0.02	

4. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Sb-Legierungen.

Abb. 10 (Lit. 10) zeigt die Schmelzkurve des Systems Tl-Sb. Der Schmelzpunkt der Legierungen mit mehr als 48% Sb fällt schon in den Temperaturbereich der Messungen. Doch zwang uns der hohe Dampfdruck der Legierungen, die Versuche bereits bei der Legierung mit 41.8 Atom % Sb = 30 Gew.% abubrechen. Es ist keine Übereinstimmung der Messungen bei steigender und fallender Temperatur mehr gegeben. Lediglich die Kurve bei fallender Temperatur stellt eine Gerade dar. (vgl. Abb. 9) Diese Erscheinung findet sich immer dann, wenn der Verdacht eines hohen Dampfdruckes besteht (vgl. Tl-Cd, S. 26, Tl-In, S. 24).

Man kann sie folgendermassen erklären: Während der Nacht sammelt sich in den kühleren Zonen der Apparatur festes Metall an. Dieses katalysiert ebenfalls den Ameisensäurezerfall, so dass beim Messen mit steigender Temperatur die Reaktion am flüssigen Katalysator von der am festen überlagert wird. Mit steigender Temperatur schmilzt das feste Metall teilweise und läuft zurück zum flüssigen Katalysator, teilweise wird die Zone des festen Metalls in Richtung der kühleren Temperatur also nach oben verschoben. Misst man nun sofort abwärts, so kommt die Zone des festen Metalls sehr bald wegen zu niedriger Temperatur nicht mehr für die Katalyse in Betracht. In der Zone, die jetzt gerade noch heiss genug wäre, hat sich aber noch nicht genügend festes Metall niedergeschlagen. Man kann also bei fallender Temperatur mit besseren Ergebnissen rechnen, obwohl sie auch nicht genügend Sicherheit bieten. Man weiss ja nicht, ob die hier vermuteten Vorgänge sich quantitativ abspielen. Sicher ist, dass in diesem und allen anderen fraglichen Fällen das Thermoelementröhrchen mehr oder weniger mit Metall bedeckt war, eine Beobachtung, die während der Beschickung mit Legierungsmetall gemacht wurde. Weiterhin spricht für die Vermutung, dass der Unterschied zwischen der Messung mit steigender und fallender Temperatur bei der zweiten Doppelmessung kleiner wurde. Zuerst hatte das feste Metall eine ganze Nacht Zeit sich anzusammeln, beim zweiten Mal nur die kurze Zeit zwischen den beiden Doppelmessungen.

Der Gewichtsverlust von 5 g der letzten Sb-Legierung ist nicht ausschliesslich ein Thalliumverlust. Die Analysen ergaben durchschnittlich 29.96 Gew. % Sb. (Trennung mit K_2CrO_4 , Lit. 11; Tl und Sb bromometrisch, Lit. 14 und 12) Es ist wahrscheinlich, dass der Verlust des leichter verdampfenden Sb den Tl-Verlust ausgleicht. Eine Korrektur der eingewogenen Gew. % ist nicht nötig.

Eingewogene Gew. % Sb:	0	1	5	10	20	30
Atom % Sb:	0	1.7	8.1	15.8	31.3	41.8

Erwähnenswert und wahrscheinlich mit dem hohen Dampfdruck zu erklären sind die verhältnismässig hohen Werte der Häufigkeitsfaktoren (vgl. Abb. 28).

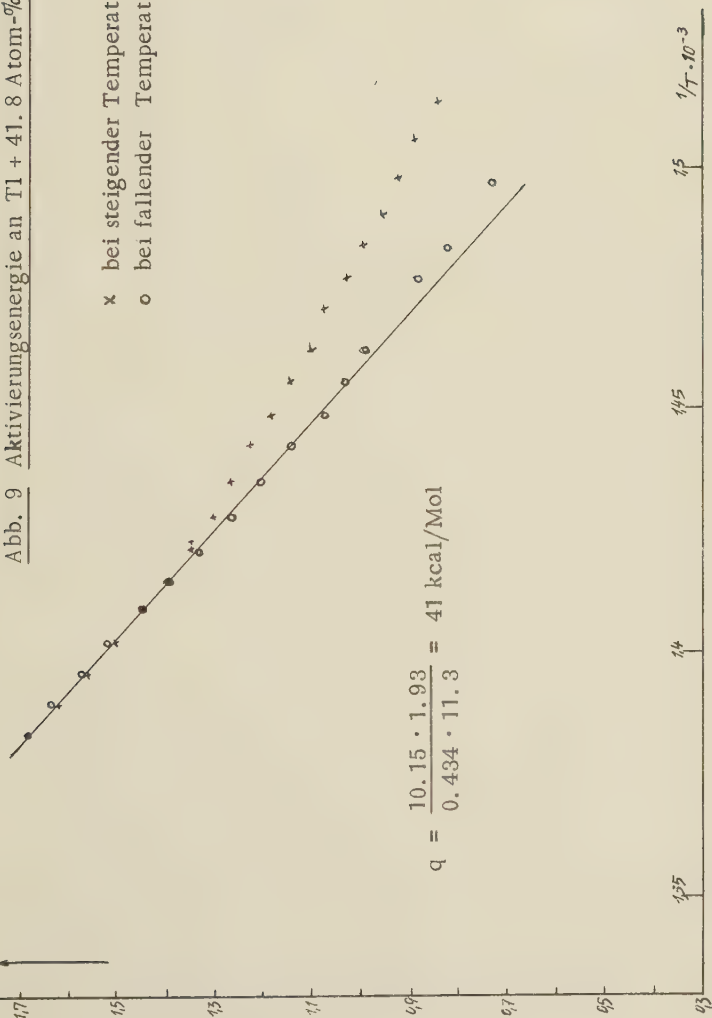
Abb. 11 zeigt die Aktivierungsenergien von Tl-Sb Legierungen. In Tabelle 3 sind Aktivierungsenergien, Häufigkeitsfaktoren und die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei der Temperatur $442^\circ C$ zusammengefasst. Zur Herstellung der Legierungen wurde Sb in Stangen rein (Riedel de Haën) verwendet.

$\log k$

Abb. 9 Aktivierungsenergie an Tl + 41.8 Atom-% Sb

x bei steigender Temperatur
o bei fallender Temperatur

$$q = \frac{10.15 \cdot 1.93}{0.434 \cdot 11.3} = 41 \text{ kcal/Mol}$$



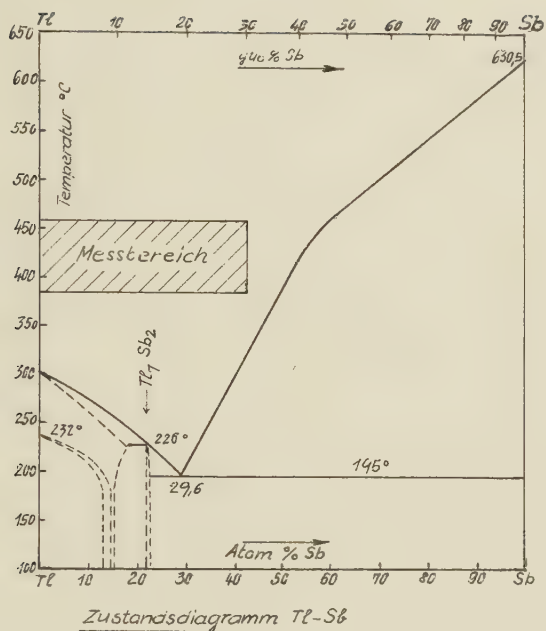


Abb. 10

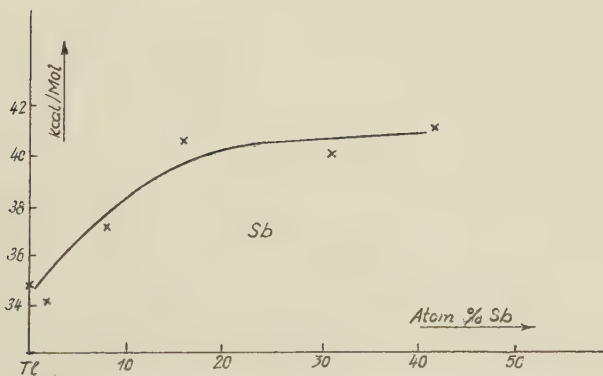


Abb. 11 Aktivierungsenergie an Tl-Sb-Legierungen

Tabelle 3: System Sb-Tl

Atom % Sb	q [kcal/Mol]	B	k 442° [$\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}$]
0	35.8	11.00	1.050
	33.8	10.40	1.097
	34.8 $\pm$ 1.0	10.70 $\pm$ 0.30	1.073 $\pm$ 0.024
1.7	35.6	11.30	1.251
	32.6	10.34	1.229
	34.1 $\pm$ 1.5	10.82 $\pm$ 0.48	1.230 $\pm$ 0.011
8.1	38.5	12.28	1.302
	37.9	12.07	1.302
	37.2 $\pm$ 0.3	12.18 $\pm$ 0.11	1.302 $\pm$ 0.000
15.8	40	12.81	1.372
	41.1	13.14	1.372
	40.6 $\pm$ 0.6	12.97 $\pm$ 0.17	1.372 $\pm$ 0.000
31.3	40.2	12.81	1.324
	40.0	12.74	1.295
	40.1 $\pm$ 0.1	12.78 $\pm$ 0.04	1.310 $\pm$ 0.015
41.8	41.3	13.04	1.245
	41.0	12.94	1.245
	41.2 $\pm$ 0.2	12.99 $\pm$ 0.05	1.245 $\pm$ 0.000

5. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Pb Legierungen.

Abb. 12 (Lit. 10) zeigt das Schmelzdiagramm des Systems Tl-Pb. Zur Herstellung der Legierung wurde Bleiblech silberfrei p. A. (Riedel de Haën) verwendet.

Das Zurückwiegen der letzten gemessenen Legierung (55% Pb) ergab einen Gewichtsverlust von 6 g, der vollständig als Tl-Verlust verrechnet statt der 55-proz. Legierung einer 57.5proz. Legierung entspricht. Da ein wenig Legierung überging (vgl. S. 10), ist es vernünftig, wenn die Analysenergebnisse (Trennung mit SO₄, Lit. 15; Tl bromometrisch, Lit. 14; Pb als PbSO₄, Lit. 12) durchschnittlich auf 57.04% Pb lauten. 2% Pb verteilen sich nach dem beschriebenen Schlüssel (vgl. S. 11) wie folgt auf die Legierungen:

Eingewogene Gew.% Pb:	0	1	5	10	12.66	20	25.25
korrigierte Gew.% Pb:	0	1.3	5.58	10.83	13.72	21.27	26.70
Atom % Pb:	0	1.28	5.52	10.75	13.6	21.1	26.5

Eingewogene Gew.% Pb:	30	37.50	45	50	55
korrigierte Gew.% Pb:	31.61	39.24	46.84	51.92	57
Atom % Pb:	31.4	39.0	46.6	51.6	56.7

Tabelle 3a enthält die Aktivierungsenergien, Häufigkeitsfaktoren und die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei abgelesener Temperatur von 442°C. Es fällt auf, dass die Häufigkeitsfaktoren der Legierungen mit 51.6 und 56.7% Pb vergleichsweise niedrig sind (vgl. Abb. 28). Eine weitere Messreihe beginnend mit reinem Pb unter Zugabe von Tl lohnte nicht, da der Gasumsatz schon bei der Legierung mit 56.7% Pb unerfreulich klein war. (Die Gerade im Messbereich wird zu kurz.) Abb. 13 zeigt die Aktivierungsenergien an Tl-Pb-Legierungen.

Tabelle 3a: System Pb-Tl

Atom % Pb	q [kcal/Mol]	B	k 442° [$\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}$]
0	34.8	10.85	1.514
	34.3	10.68	1.380
	34.6	10.78	1.514
	34.56 ± 0.25	10.74	1.469 ± 89
1.3	34.6	10.58	0.955

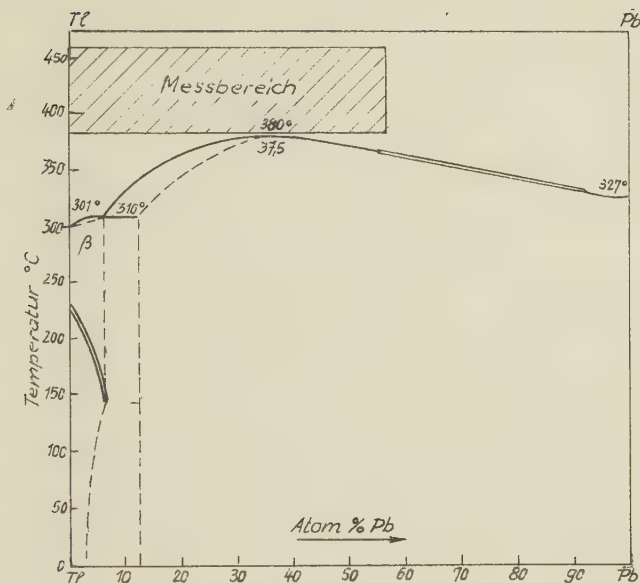


Abb. 12 Zustandsdiagramm Tl-Pb

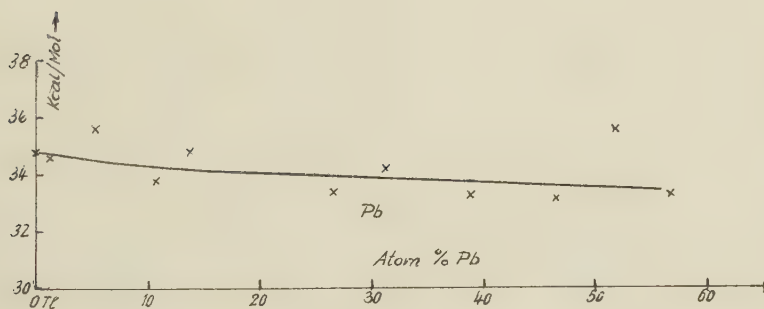


Abb. 13 Aktivierungsenergie an Tl-Pb-Legierungen

Fortsetzung Tabelle 3a: System Pb-Tl

Atom % Pb	q [kcal/Mol]	B	k 442° [$\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}$]
5.5	35.6	10.90	1.000
	35.6	10.92	1.050
	35.6 $\pm$ 0	10.91 $\pm$ 0.01	1.025 $\pm$ 0.025
10.8	33.5	10.23	0.813
	34.0	10.34	0.871
	33.8 $\pm$ 0.3	10.29 $\pm$ 0.06	0.842 $\pm$ 29
13.6	34.6	10.55	0.891
	35.2	10.82	0.933
	34.9 $\pm$ 0.3	10.69 $\pm$ 0.14	0.912 $\pm$ 0.021
21.1	32.2	9.82	0.912
	30.9	9.41	0.871
	31.6 $\pm$ 0.7	9.61 $\pm$ 0.21	0.892 $\pm$ 0.021
26.5	33.7	10.29	0.933
	33.2	10.13	0.871
	33.5 $\pm$ 0.3	10.21 $\pm$ 0.08	0.902 $\pm$ 0.031
31.4	34.4	10.45	0.794
	34.1	10.35	0.794
	34.3 $\pm$ 0.2	10.40 $\pm$ 0.05	0.794 $\pm$ 0.000
39.0	34.5	10.50	0.813
	32.4	9.81	0.759
	33.5 $\pm$ 1.1	10.21 $\pm$ 0.40	0.791 $\pm$ 0.062
46.6	34.4	10.40	0.725
	32.2	9.85	0.955
	33.3 $\pm$ 1.1	10.13 $\pm$ 0.14	0.840 $\pm$ 0.115
51.6	36.4	10.75	0.398
	35.2	10.39	0.398
	35.8 $\pm$ 0.6	10.56 $\pm$ 0.17	0.398 $\pm$ 0.000
56.7	34.05	9.88	0.355
	33.5	9.71	0.226
	33.8 $\pm$ 0.3	9.80 $\pm$ 0.09	0.291 $\pm$ 0.065

6. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Sn Legierungen.

Abb. 14 (Lit. 10) zeigt das Schmelzdiagramm des Systems Tl-Sn. Zur Herstellung der Legierung wurde Sn gran. p. A. (Merck) verwendet. Der Gewichtsverlust der letzten gemessenen Legierung (40% Sn) betrug 2.7 g. Es darf angenommen werden, dass dieser Verlust lediglich ein Tl-Verlust ist, da die Analyse (Trennung mit CrO_4 , Lit. 15; Tl bromometrisch, Lit. 14; Sn als SnO_2 , Lit. 12) einen Sn-Gehalt von 41.76% anstatt 40% Sn entsprechend der Einwaage ergab. 1.76% Sn werden nach dem bekannten Schlüssel (vgl. S. 11) wie folgt auf die Proben verteilt:

Eingewogene Gew.% Sn:	0	1	5	10	20	30	40
korrigierte Gew.% Sn:	0	1.7	6.1	11.3	21.5	31.7	41.8
Atom % Sn:	0	2.9	10.1	18.0	32.1	44.5	55.4

Tabelle 4 enthält die Aktivierungsenergien, die Häufigkeitsfaktoren und die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei der Temperatur 442°C .

Abb. 15 zeigt die Aktivierungsenergien an Tl-Sn-Legierungen.

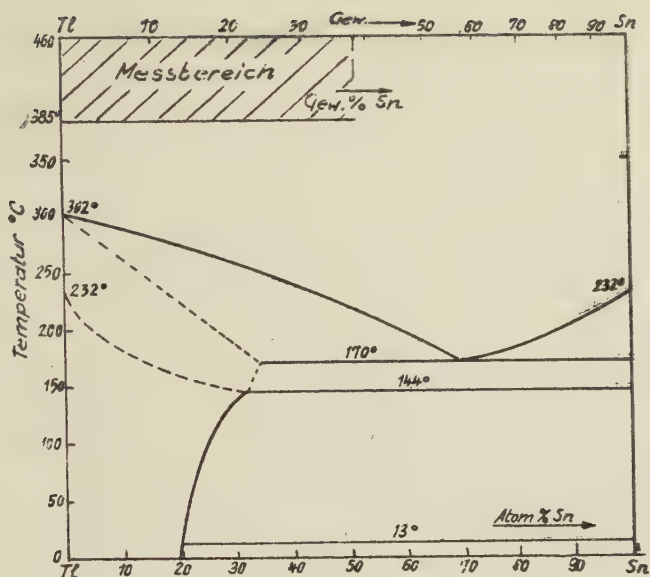


Abb. 14 Zustandsdiagramm Tl-Sn

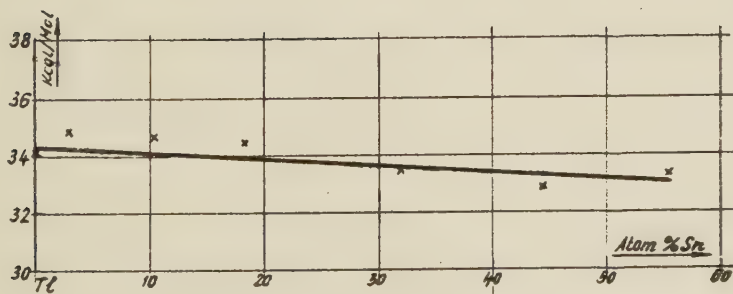


Abb. 15 Aktivierungsenergie an Tl-Sn-Legierungen

Tabelle 4: System Ti-Sn

Atom % Sn	q [kcal/Mol]	B	k 442° $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right]$
0	33.0	10.1	1.000
	35.2	10.8	1.050
	34.1 $\pm$ 1.1	10.4 $\pm$ 0.40	1.025 $\pm$ 0.025
2.9	35	10.74	1.020
	34.5	10.56	0.955
	34.8 $\pm$ 0.3	10.65 $\pm$ 0.09	0.988 $\pm$ 0.033
10.1	34.8	10.67	1.000
	34.6	10.59	0.977
	34.7 $\pm$ 0.1	10.63 $\pm$ 0.09	0.989 $\pm$ 0.012
18.0	34.2	10.44	0.891
	34.3	10.41	0.813
	34.3 $\pm$ 0.1	10.43 $\pm$ 0.02	0.852 $\pm$ 0.039
32.1	33.6	10.11	0.646
	33.0	9.90	0.603
	33.3 $\pm$ 0.3	10.01 $\pm$ 0.11	0.625 $\pm$ 0.022
44.5	33.2	9.91	0.537
	32.6	9.68	0.479
	32.9	9.80 $\pm$ 0.12	0.508 $\pm$ 0.029
55.4	34.0	10.16	0.957
	32.5	9.62	0.468
	33.3 $\pm$ 0.8	9.89 $\pm$ 0.27	0.463 $\pm$ 0.006

7. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-In-Legierungen.

Abb. 17 (Lit. 10) zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Tl-In. Zur Herstellung der Legierungen wurde In von der Duisburger Kupferhütte AG. verwendet. (Fremdbestandteile: Pb 0.001; Ag 0.0007; Tl < 0.005; Cu < 0.001; Sn < 0.0005%)

Die Versuche wurden bei der Legierung mit einem Gehalt von 30 Gew.% In abgebrochen, da die indiumreicheren Legierungen zu sehr verdampfen. Es treten die auf Seite 17 beschriebenen Erscheinungen auf mit der Ausnahme, dass sich weder bei der Messung mit steigender noch mit fallender Temperatur eine Gerade ergibt (Abb. 16). An dem Thermoelementröhrchen hatten sich erhebliche Mengen Metalls niedergeschlagen.

Der Gewichtsverlust von 1.2 g der 30proz. In-Legierung ist überwiegend dem Verlust an In zuzuschreiben. Die Analysen (Trennung mit OH⁻, Lit. 15; Tl bromometrisch, Lit. 14; In als In-oxychinolat, Lit. 12) ergaben im Durchschnitt 29.2 anstatt der eingewogenen 30 Gew.% In. Auf eine Korrektur der übrigen Legierungen wurde verzichtet.

Eingewogene Gew.% In:	0	5	10	20	30
Atom % In:	0	8.6	16.6	30.9	43.2

Abb. 16 zeigt die Aktivierungsenergie der Legierung mit 30 Gew.% bzw. 43.2 Atom% In. Tabelle 5 enthält die Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten k des Systems bei der Temperatur 442°C. Abb. 18 zeigt die Aktivierungsenergie an Tl-In Legierungen.

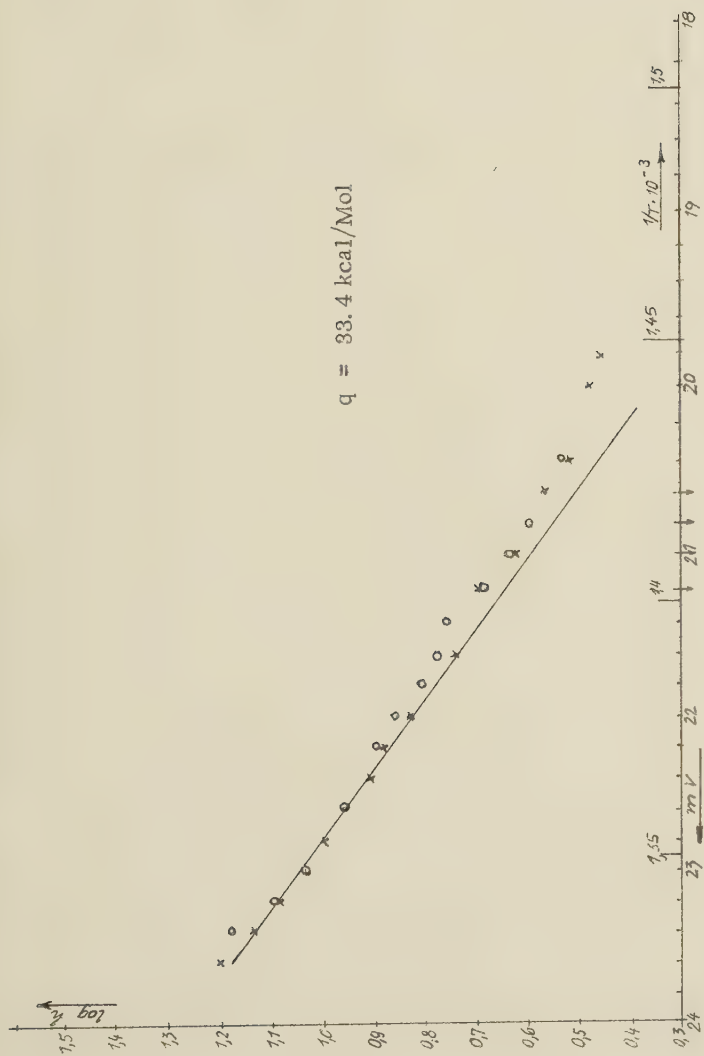


Abb. 16 Aktivierungsenergie q an der 30%igen Tl-In-Legierung

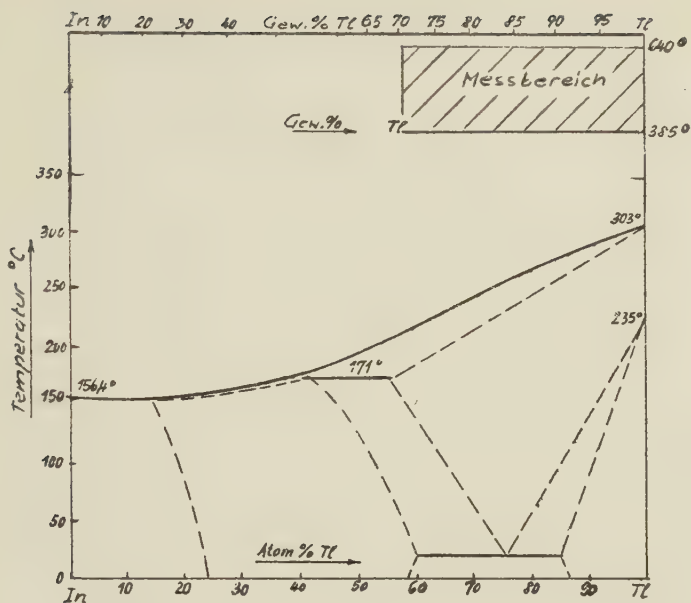


Abb. 17 Zustandsdiagramm Tl-In

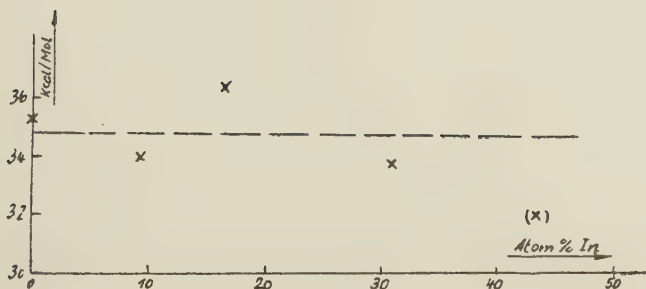


Abb. 18 Aktivierungsenergie an Tl-In-Legierungen

Tabelle 5: System Tl-In

Gew. %	q [kcal/Mol]	B	$k \cdot 4420 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right]$
0	34.9	10.62	0.851
	35.7	10.90	0.934
	35.3 ± 0.4	10.76 ± 0.14	0.893 ± 0.0420
8.6	34.5	10.55	0.912
	35.5	10.80	0.871
	34.0 ± 0.5	10.78 ± 0.13	0.891 ± 0.020
16.6	36.0	11.0	0.692
	37.0	11.17	0.692
	36.5 ± 0.5	11.09 ± 0.9	0.692 ± 0.000
30.9	33.9	10.10	0.513
	33.8	10.06	0.502
	33.85 ± 0.05	10.08 ± 0.02	0.507 ± 0.005
43.2	31.6	9.21	0.347
	33.4	9.73	0.331
	32.0 ± 1.4	9.47 ± 0.26	0.339 ± 0.008

8. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Cd Legierungen.

Abb. 20 (Lit. 10) zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Tl-Cd. Zur Herstellung der Legierungen diente Cd in Stangen (Riedel de Haën).

Bei der Legierung mit eingewogenen 10 Gew. % Cd wurde ein Gewichtsverlust von 1 g festgestellt. Dieser ist überwiegend dem leichtverdampfenden Cd zuzuschreiben, denn die Analysen (Trennung mit H₂S, Lit. 15; Tl bromometrisch, Lit. 14; Cd als Pyrophosphat, Lit. 12) ergeben einen Durchschnittswert von 9.43 Gew. % Cd. Der Gewichtsverlust verteilt sich wie folgt auf die Legierungen:

Eingewogene Gew. % Cd:	0	1	5	10
korrigierte Gew. % Cd:	0	0.98	4.56	9.4
Atom % Cd:	0	1.8	8.0	15.9

Nach Messung der Legierung mit 15.9 Atom % wurden die Messungen abgebrochen. Wie Abb. 19 zeigt, sind die Ergebnisse nicht mehr eindeutig. Der Dampfdruck über der Legierung wird zu gross (vgl. auch Seite 17). Tabelle 6 enthält die Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten k des Systems bei der Temperatur von 442°C. Abb. 21 zeigt die Aktivierungsenergie an Cd-Tl Legierungen.

Tabelle 6: System Cd-Tl

Atom % Cd	q [kcal/Mol]	B	k 442° $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right]$
0	35.4	10.74	0.813
	35.1	10.68	0.851
	35.3 ± 0.2	10.71 ± 0.03	0.832 ± 0.019
1.8	34.4	10.58	1.122
8.0	33.2	10.11	0.851
	33.6	10.23	0.871
	33.4 ± 0.02	10.17 ± 0.06	0.861 ± 0.010
15.9	34.4	10.46	0.851
	32.4	9.82	0.794
	33.4 ± 0.10	10.12 ± 0.34	0.823 ± 0.029

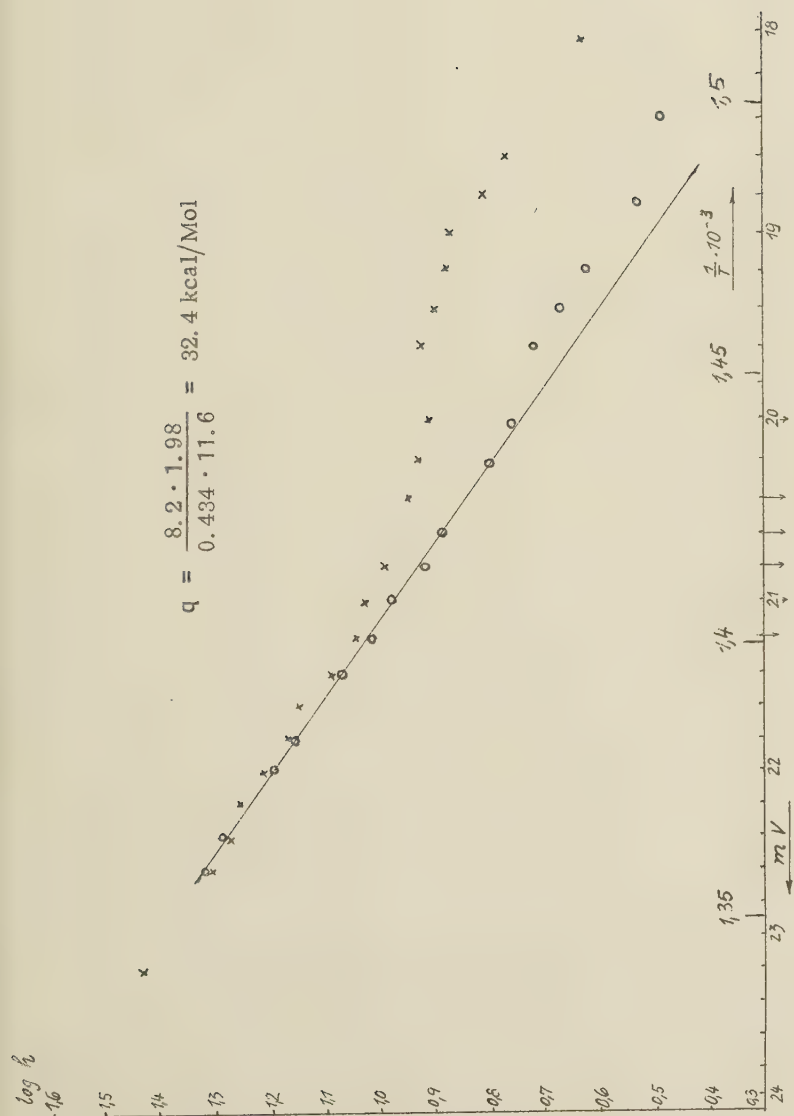


Abb. 19 Aktivierungsenergie q der Tl-Legierungen mit 15.9 Atom-% Cd

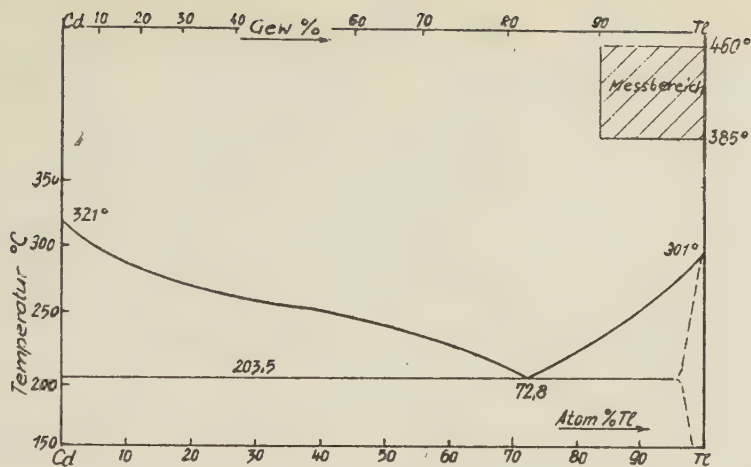


Abb. 20 Zustandsdiagramm Tl-Cd

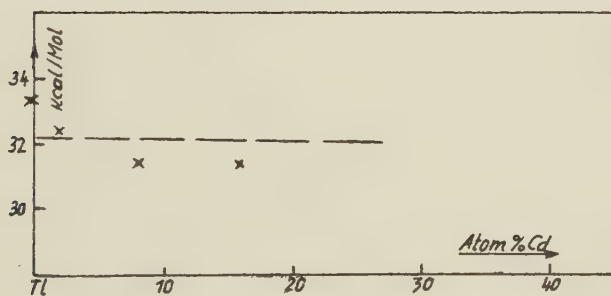


Abb. 21 Aktivierungsenergie an Tl-Cd-Legierungen

9, Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Au Legierungen.

Abb. 22 (Lit. 10) zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Tl-Au. Zur Herstellung der Legierungen wurde Au chem. rein (Degussa) verwendet. Die Probe mit einem eingewogenen Goldgehalt von 30 Gew.% Au weist einen Gewichtsverlust von 4,2 g auf. Sie würden als Tl-Verlust verrechnet eine 31,6proz. Legierung ergeben. Bei der Messung ging aber auch etwas Legierung über. So ergaben denn auch die Analysen (Trennung mit Thionamid Lit. 15; Tl bromometrisch, Lit. 14; Au als Au) einen Durchschnittswert von 31,24 Gew.% Au. 1,2 Gew.% verteilen sich nach dem bekannten Schlüssel (Seite 11) wie folgt auf die Legierungen:

Eingewogene Gew.% Au:	0	5	10	20	30
korrigierte Gew.% Au:	0	5.1	10.3	20.7	31.2
Atom % Au:	0	5.25	10.6	21.1	32

Tabelle 7 enthält die Aktivierungsenergien, die Häufigkeitsfaktoren und die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei 442°C.

Abb. 23 zeigt die Aktivierungsenergie an Tl-Au.

Tabelle 7: System Tl-Au

Gew. %	q [kcal/Mol]	B	k 442° $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right]$
0	35.6	10.79	0.777
	34.4	10.50	0.955
	35.0 ± 0.6	10.67 ± 0.17	0.866 ± 0.089
5.25	30.4	9.46	1.047
	31.8	9.76	1.047
	31.3 ± 0.7	9.61 ± 0.15	1.047 ± 0.000
10.6	29.8	9.16	1.096
	29.4	9.04	1.096
	29.6 ± 0.2	9.10 ± 0.06	1.096 ± 0.000
21.1	29.5	9.15	1.288
	29.6	9.17	1.259
	29.5 ± 0.05	9.16 ± 0.01	1.266 ± 0.017
32.0	30.2	9.27	1.047
	30.2	9.25	1.000
	30.2 ± 0.00	9.26 ± 0.01	1.023 ± 0.023

10. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Ag Legierungen.

Abb. 24 (Lit. 10) zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Tl-Ag. Zur Messung eignen sich nur die Legierungen mit wenigen % Ag, da bei höheren Prozentsätzen der Schmelzpunkt in den Messbereich fällt. Hergestellt wurden die Legierungen aus Ag der Duisburger Kupferhütte AG.

Der Gewichtsverlust, der bei der zuletzt gemessenen Legierung festgestellt wurde, ist kein Tl-Verlust. Die Analysen (Trennung des AgCl von Tl⁺, Lit. 15; Tl bromometrisch, Lit. 14; Ag als AgCl, Lit. 12) ergaben einen Durchschnittswert von 5.65 anstatt 6 Gew.%Ag, die eingewogen wurden.

Eingewogene Gew.% Ag:	0	1	5	6
Atom % Ag:	0	1.9	9.0	10.8

Tabelle 8 enthält die Aktivierungsenergien, die Häufigkeitsfaktoren und die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei der Temperatur 442°C.

Abb. 25 zeigt die Aktivierungsenergie an Tl-Ag Legierungen.

Tabelle 8: System Ag-Tl

Atom %	q [kcal/Mol]	B	$k_{442^{\circ}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right]$
0	34.9	10.65	0.891
	34.6	10.51	0.813
	34.8 $\pm$ 0.2	10.58 $\pm$ 0.07	0.852 $\pm$ 0.039
1.9	33.8	10.34	0.891
9.0	34.3	10.51	0.977
	33.1	10.13	0.955
	33.7 $\pm$ 0.6	10.32 $\pm$ 0.19	0.966 $\pm$ 0.011
10.8	33.5	10.25	0.955
	32.3	9.90	1.000
	32.9 $\pm$ 0.6	10.08 $\pm$ 0.18	0.977 $\pm$ 0.022

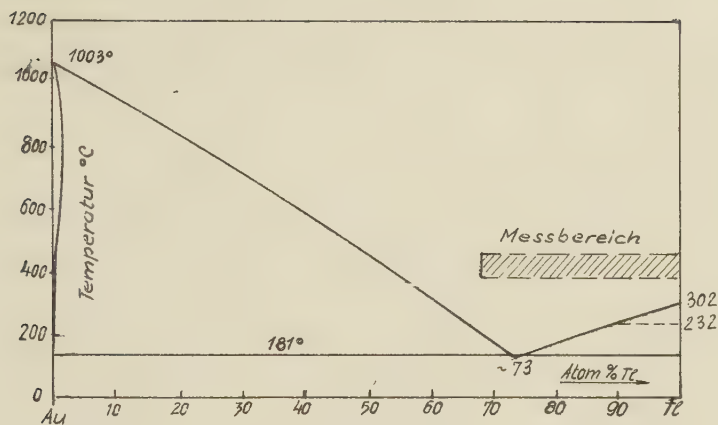


Abb. 22 Zustandsdiagramm Tl-Au

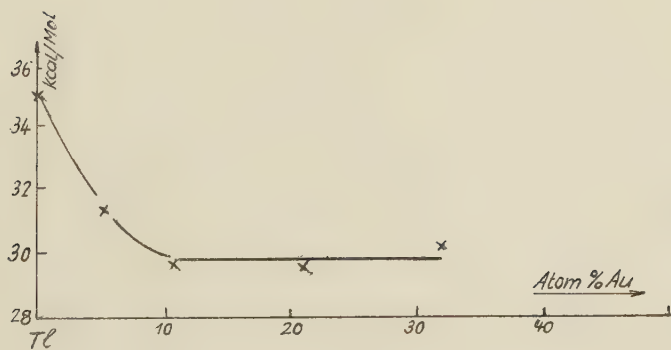


Abb. 23 Aktivierungsenergie an Tl-Au-Legierungen

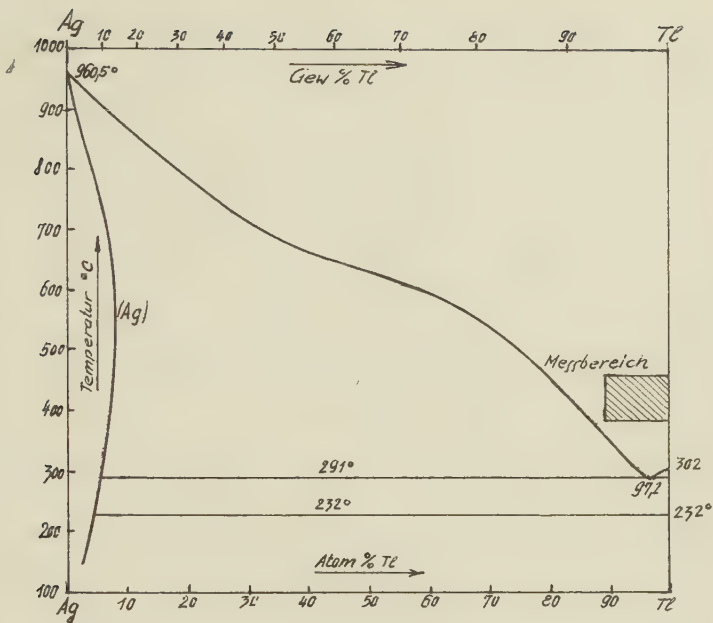


Abb. 24 Zustandsdiagramm Tl-Ag

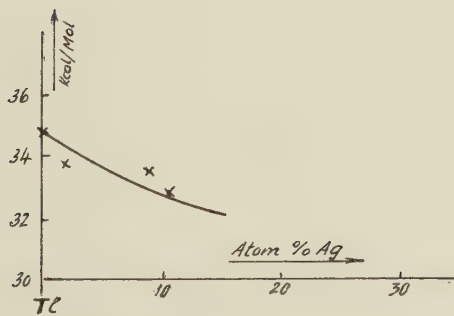


Abb. 25 Aktivierungsenergie an Tl-Ag-Legierungen

11. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Tl-Pt Legierungen.

Abb. 26 (Lit. 10) zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Tl-Pt. Es ist zu sehen, dass nur wenige Gehaltsprocente Pt wegen eines hinreichend niedrigen Schmelzpunktes für die Messung in Frage kommen. Zur Herstellung der Legierungen wurden Pt-Reste verwendet. Der Gewichtsverlust der Legierung mit eingewogenen 5 Gew. % Pt betrug 4g. Diese 4g sind nicht nur Verlust an Tl, denn es ging wegen des starken Umsatzes auch Legierung über (Pt wurde in dem Ableitungsröhrchen nachgewiesen). Leider steht in diesem Falle keine Analyse zur Kontrolle zur Verfügung. Die Analysenergebnisse sind unbrauchbar und stimmen nicht überein, da die Legierung zu langsam abkühlte und sich dabei entmischen konnte. Der Gewichtsverlust von 4g würde als reiner Tl-Verlust verrechnet einer 5.4proz. Pt-Legierung entsprechen. Da aber nachweislich auch Legierung überging, kann man die Verschiebung der Zusammensetzung wohl ohne grosse Fehler vernachlässigen.

Eingewogene Gew. % Pt:	0	1	3	5
Atom % Pt:	0	1	3.1	5.1

Tabelle 9 enthält die Aktivierungsenergien und die Häufigkeitsfaktoren. Für die 5.1proz. Pt-Legierung fehlt der Häufigkeitsfaktor, da eine grössere Kapillare Verwendung fand. Die Reaktionsgeschwindigkeiten k bei 442°C fehlen, da bei dieser Temperatur der Umsatz schon zu hoch war. Abb. 27 zeigt die Aktivierungsenergie an Tl-Pt Legierungen.

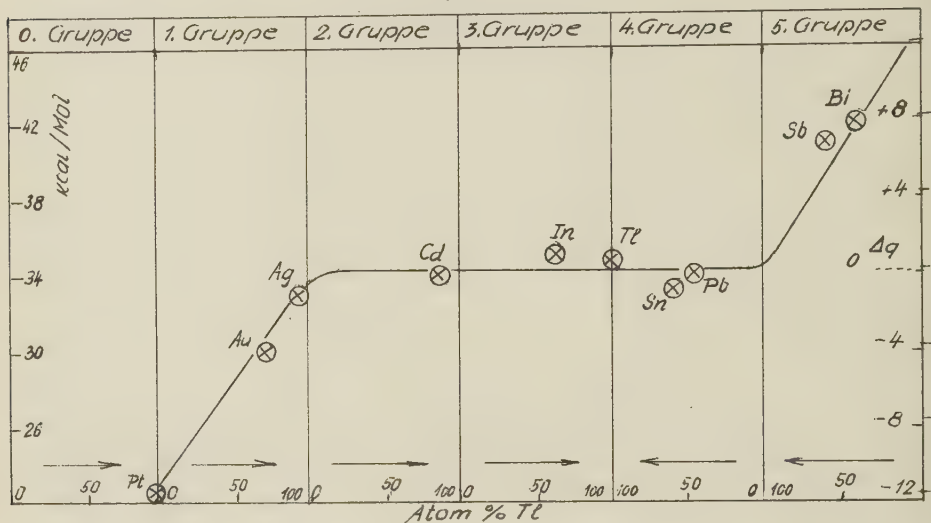
Tabelle 9: System Pt-Tl

Atom % Pt	q [kcal/Mol]	B	k 442° $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right]$
0	33.4	10.26	1.072
	34.5	9.98	1.072
	34.0 $\pm$ 0.5	10.12	1.072 $\pm$ 0.000
1	26.7	9.10	-
	28.5	9.46	-
	27.6 $\pm$ 0.9	9.28 $\pm$ 0.18	
3.1	24.8	8.38	-
	24.2	8.04	-
	24.5 $\pm$ 0.3	8.44 $\pm$ 0.09	
5.1	21.5	grössere Kapillare	-
	22.8		-
	22.2 $\pm$ 0.7		

12. Gesamtergebnis

Durch Zugabe der verschiedenen Metalle zu Tl wird die Aktivierungsenergie unterschiedlich beeinflusst. In Abb. 29 ist diese Beeinflussung schematisch aufgezeichnet.

Abb. 29



Da wegen der zu hohen Schmelzpunkte oder des hohen Dampfdruckes mancher Legierungen einige Versuchsreihen begrenzt waren, sind in dem Schema auch die erreichten Dotierungen berücksichtigt. Die Metalle der 0. und 1. Gruppe erniedrigen die Aktivierungsenergie des Ameisensäurezerfalls, die der 5. Gruppe erhöhen sie, während die der 2., 3. und 4. Gruppe keinen eindeutigen Einfluss haben (bei Cd und In kann allerdings diese Behauptung wegen der Unsicherheit der Messungen -vgl. Seite 26 bzw. Seite 24 - nur als wahrscheinlich gelten).

Eine Sonderstellung nimmt das System Tl-Bi ein. Während die Aktivierungsenergie durch Zugabe der übrigen Metalle zunächst stark, bei höheren Dotierungen immer weniger verändert wird, steigt sie bei Bi erst nach Zugabe von ca. 30% dieses Metalles stark an (Abb. 8) und erreicht einen Endwert erst nach Durchlaufen eines Maximums.

In Abb. 28 sind die Werte der Aktivierungsenergie gegen die des Häufigkeitsfaktors aller Legierungen aufgetragen.

Man kann durch die Punkte mit einiger Ungenauigkeit eine Gerade ziehen. Die Werte der Legierungen Tl-Pt und Tl-Sb liegen oberhalb dieser Geraden,

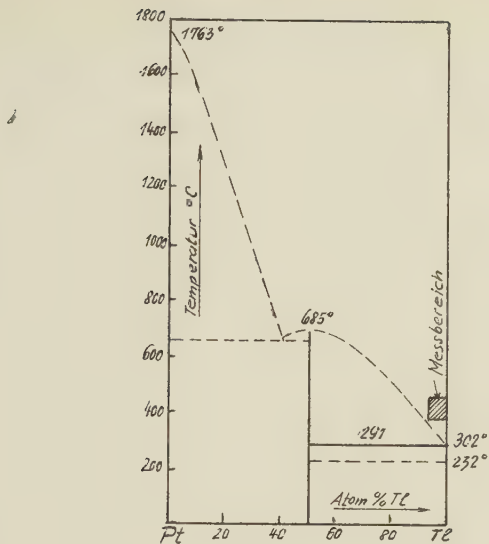


Abb. 26 Zustandsdiagramm Tl-Pt

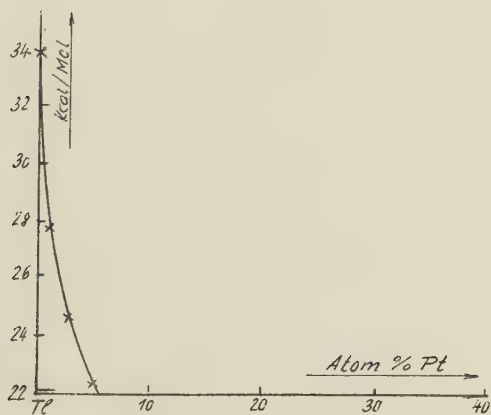
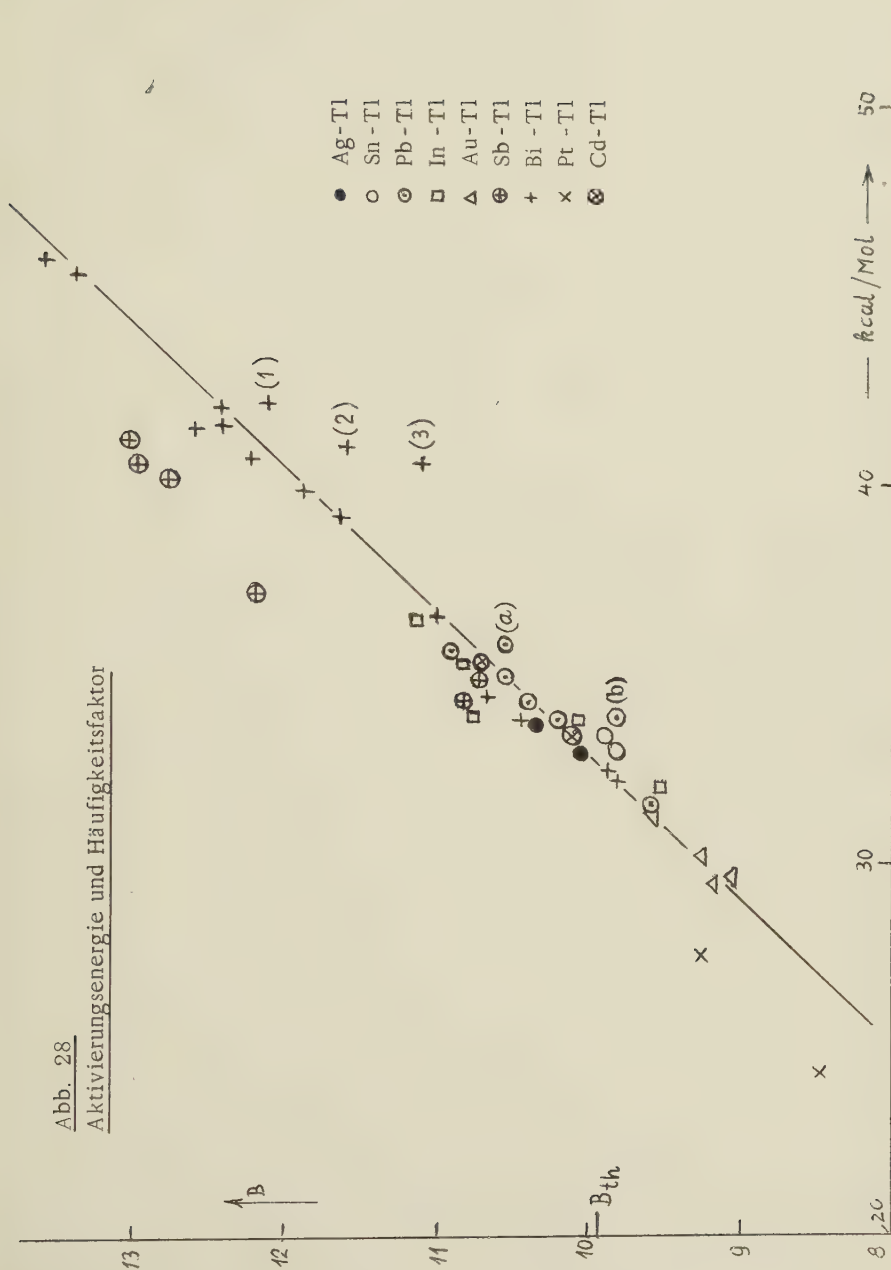


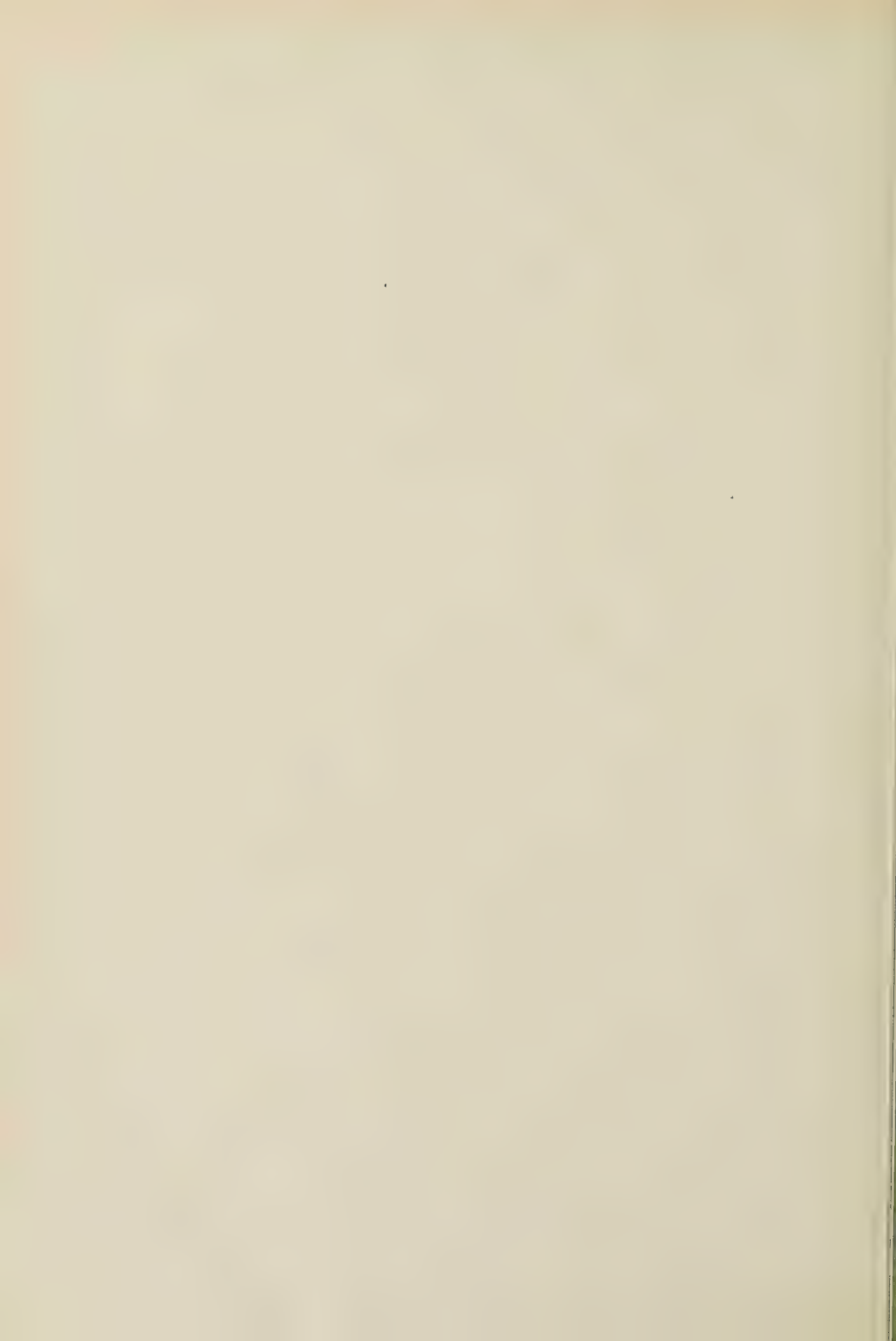
Abb. 27 Aktivierungsenergie an Tl-Pt-Legierungen



Abb. 28

Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor





etwa auf einer zweiten Geraden, die parallel zur ersten verschoben ist. Unterhalb der Geraden erkennt man die Werte der zwei bleireichsten Tl-Pb Legierungen (mit 51.6 Atom%: a; und 56.7 Atom%: b) und die Werte der drei höchstdotierten Tl-Bi Legierungen: 74.6% (1), 79.7% (2), 89.8% (3). Es ist eindeutig, dass die Abweichungen von der Geraden mit zunehmender Dotierung in der Reihenfolge (1), (2), (3) grösser werden.

VII. Diskussion

1. Häufigkeitsfaktor

Es erhebt sich die Frage, ob die experimentell gefundenen Werte für B, bzw. k_O theoretisch zu deuten sind. Kinetische Überlegungen von G. M. SCHWAB und N. THEOPHILIDES (Lit. 18) ergeben:

$$k_O = \frac{f \cdot \delta \cdot \nu}{V_m} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{sec}} \right] \quad (\text{Gl. 14})$$

Darin ist f die aktive Oberfläche des Katalysators, in unserem Fall 1 cm^2 , δ die Dicke der Adsorptionsschicht (etwa 10^{-8} cm), ν die Schwingungsfrequenz (etwa 10^{13} sec^{-1}) und V_m das Molvolumen (Ameisensäure = $33.4 \text{ cm}^3/\text{Mol}$). Bei unseren Messungen ergibt sich aber der Umsatz in $\text{cm}^3/\text{min.}$; pro Mol Ameisensäure werden 2 Mol Gas entwickelt ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$). Gleichung 19 muss deshalb umgeschrieben werden:

$$k_O = \frac{f \cdot \delta \cdot \nu}{V_m} \cdot 2 \cdot 22.4 \cdot 10^3 \cdot 60 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] \quad (\text{Gl. 15})$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man:

$$k_O = \frac{1 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{13} \cdot 2 \cdot 22.4 \cdot 10^3 \cdot 60}{33.4} = 8.05 \cdot 10^9$$

$$B_{\text{theor.}} = \log k_O = 9.906 \approx 10$$

Die gemessenen Werte von B liegen bis zu 1.5 Einheiten unter oder bis zu 3.5 Einheiten über diesem Wert von B. Obwohl die Masse der Werte in der Nähe des theoretischen Wertes liegt, kann das Versuchsergebnis kaum mit diesem Ansatz erklärt werden, da die Veränderung von B in Abhängigkeit von q nicht berücksichtigt wird.

Wie aus Abb. 28 hervorgeht, ist der Häufigkeitsfaktor nach unseren Versuchsergebnissen keine Konstante, sondern eine Variable, die sich nach der Gleichung

$$B = m \cdot q + B_O \quad (\text{Gl. 16})$$

oder

$$k_O = 10^{m \cdot q + B_O} \quad (\text{Gl. 17})$$

mit q in Beziehung setzen lässt.

In der Gleichung

$$k = 10^B \cdot e^{-q/RT} \quad (Gl. 4)$$

wird der Zuwachs des Faktors $e^{-q/RT}$ bei fallendem q durch die Abnahme des Faktors 10^B bei fallendem B kompensiert. Diese Erscheinung, die bei sehr vielen Katalysatoren auftritt, bezeichnet man als Kompensationseffekt oder nach SCHWAB (Lit. 17) als Thetaregel. Ein verfeinerter Ansatz der ARRHENIUS-Gleichung sollte neben dem Wahrscheinlichkeitsfaktor $e^{-q/RT}$ und der absoluten Geschwindigkeitskonstanten ein weiteres Glied enthalten, in das die Aktivierungsenergie eingeht.

Von CONSTABLE (Lit. 16) wurde auf Grund der Annahme einer zufälligen Verteilung der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche theoretisch eine Beziehung für k_0 abgeleitet,

$$k_0 = a \cdot e^{h/q}, \quad (Gl. 18)$$

worin h der Verteilungsparameter der aktiven Zentren ist. SCHWAB und CREMER (Lit. 17) nahmen eine thermodynamische Verteilung der Gleichgewichtszentren an und setzten für h

$$h = R\Theta \quad (Gl. 19)$$

oder

$$k = k_0 \cdot e^{q/R\Theta} \cdot e^{-q/RT}, \quad (Gl. 20)$$

worin Θ die Temperatur ist, bei der die aktiven Zentren eingefroren werden, d. h. die Herstellungstemperatur des jeweiligen Katalysators. Durch Kombination der Gl. 17, 18, 19 wird

$$a \cdot e^{q/R\Theta} = 10^m \cdot q + B_0 \quad (Gl. 21)$$

oder

$$\frac{q}{2.303 \cdot R \cdot \Theta} + \frac{a}{2.303} = m \cdot q + B_0. \quad (Gl. 22)$$

Daraus lässt sich Θ bestimmen:

$$\Theta = \frac{1}{2.303 \cdot R \cdot m} = \frac{1}{4.57 \text{ m}} = \frac{\Delta q}{\Delta B \cdot 4.57}$$

In unserem Falle wird:

$$\Theta = \frac{25000}{4,57 \cdot 6,6} = 829^{\circ}\text{K} = \underline{\underline{556^{\circ}\text{C}}}$$

Sehen wir in Abb. 28 von der Streuung der Werte für einige Legierungsreihen ab, so ist das Phänomen der Thetaregel auch für flüssige Legierungen mit befriedigender Deutlichkeit zu erkennen (vgl. auch SCHWAB-HELL, Lit. 8), doch ist seine Deutung nicht in gleicher Weise wie bei den festen Katalysatoren möglich.

Zunächst ist zweifelhaft, ob aktive Zentren in flüssiger Phase existieren können. Wenn man an dem Postulat festhalten will, dass heterogene Katalyse nur von aktiven Zentren bewirkt werden kann, so sprechen die Ergebnisse der Arbeiten SCHWAB und HELL, SCHWAB und REITZNER (Lit. 9) und der vorliegenden Arbeit für aktive Zentren. Freilich macht es Schwierigkeiten, sich die Natur dieser „aktiven Zentren“ vorzustellen, da ja Gitterstrukturen nicht mehr existieren.

Das zweite Problem stellt die Deutung der Thetatemperatur dar. Wenn man sich bei flüssigen Katalysatoren eine thermisch bedingte Zentrenverteilung vorstellen will, darf Θ keine bestimmte Temperatur sein, sondern muss immer gleich der Messtemperatur sein. Nach Gleichung 20 ergäbe sich dann für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Konstante, was den Tatsachen nicht entspricht.

Versucht man aber eine Deutung mit der Beziehung:

$$a = a_0 \cdot e^{-\varepsilon/RT} \quad (\text{Gl. 23})$$

(a = Zentrenzahl, ε = Fehlordnungsenergie nach Eyring), so wird:

$$k = k_0 \cdot a_0 \cdot e^{-\varepsilon/RT} \cdot e^{-q/RT} \quad (\text{Gl. 24})$$

$$\text{und} \quad k = k'_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (\text{Gl. 25})$$

Leider beschreibt Gleichung 25 keinen Kompensationseffekt und ist daher zur Deutung der Thetatemperatur unbrauchbar, es sei denn, man verlegt den Kompensationseffekt in Gleichung 23 und diskutiert, ob es eine Abhängigkeit zwischen der in Gleichung 23 als konstant angenommenen Grösse a_0 und der Fehlordnungsenergie gibt.

Schliesslich ist es nach den Vorstellungen der Thetaregel (Lit. 17) nicht einzusehen, dass die Thetatemperatur mit 556°C ca. 100° über der höchsten Mess-

temperatur liegt, denn die Temperatur von 556°, bei der die Zentrenverteilung vor sich gehen soll, wird von den Katalysatoren niemals erreicht.

Eine andere Erklärung des Kompensationseffektes ist die nach HINSHELWOOD (Lit. 19). Danach soll sich bei mehratomigen Molekeln die Aktivierungsenergie auf mehrere Freiheitsgrade f verteilen. Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit k den Ausdruck:

$$k = k_0 \cdot \frac{(q_w/RT)^{f-1}}{(f-1)!} \cdot e^{-q/RT} \quad (G1. 26)$$

Darin ist q_w die wahre Aktivierungsenergie, die sich von der experimentell ermittelten q_s nach SCHWAB und NOLLER (Lit. 20) folgendermassen unterscheidet:

$$q_w = q_s + (f-1)RT \quad (G1. 27)$$

Man gewinnt diese Beziehung, wenn man Gl. 26 und die ARRHENIUS-Gleichung logarithmiert und nach $1/T$ differenziert. SCHWAB und NOLLER haben die HINSHELWOOD-Gleichung umgewandelt und statt der wahren Aktivierungsenergie q_w die scheinbare q_s eingeführt:

$$k = k_0 \frac{(q_s/RT + f - 1)^{f-1}}{(f-1)! \cdot e^{f-1}} \cdot e^{-q/RT} \quad (G1. 28)$$

k_0 ist jetzt der temperaturunabhängige Faktor. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird grösser als dies nach der ARRHENIUS-Gleichung der Fall wäre, und zwar um den Faktor

$$H = \frac{(q_s/RT + f - 1)^{f-1}}{(f-1)! \cdot e^{f-1}},$$

der HINSHELWOOD-Faktor genannt wird.

Daraus folgt:

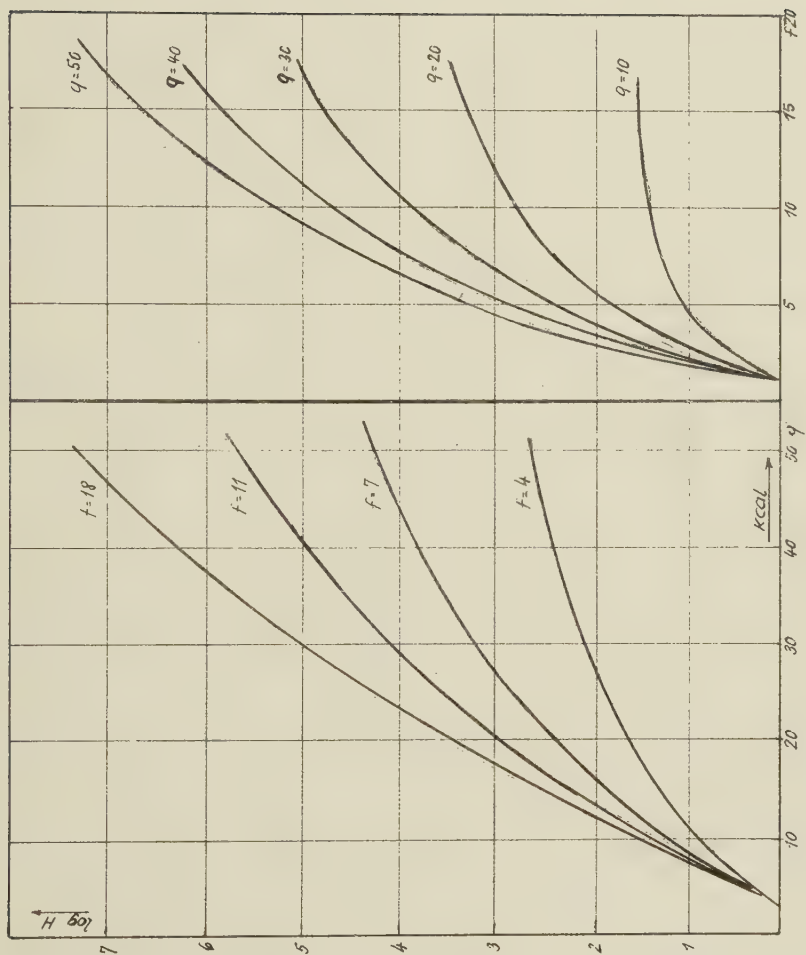
$$k = 10^B + \log H \cdot e^{-q/RT} \quad (G1. 29)$$

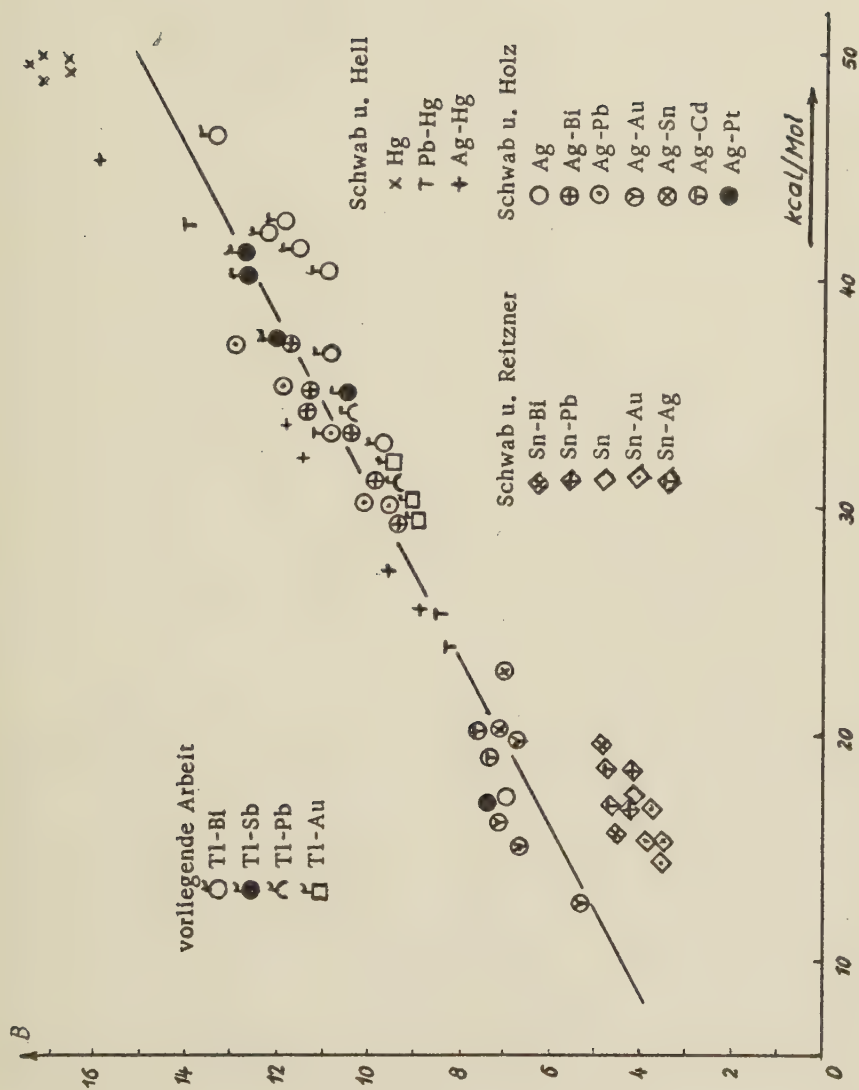
Er wird mit steigender Zahl der Freiheitsgrade grösser. Stehen im Falle des reagierenden Moleküls mehrere Freiheitsgrade zur Verfügung ($f_{\text{HCOOH}} = 3 \cdot 5 - 6 = 9$), so lässt sich das Wachsen des Häufigkeitsfaktors bei steigender Aktivierungsenergie mit einer Verteilung der Aktivierungsenergie auf eine ständig zunehmende Zahl von Freiheitsgraden erklären. In Abb. 30 ist die HINSHELWOOD-

Beziehung zwischen $\log H$ und q für verschiedene f bzw. die Beziehung zwischen $\log H$ und f für verschiedene q gezeichnet. (Da diese Beziehungen von SCHWAB und NOLLER (Lit. 20) für eine mittlere Messtemperatur errechnet wurden, die nur unwesentlich von der unseren abweicht, konnten die Kurven übernommen werden.) Aus dieser Abbildung können wir die notwendigen Freiheitsgrade direkt ablesen. Die Differenz (Abb. 28) zwischen dem theoretischen Wert $B \approx 10$ und dem höchsten gefundenen Häufigkeitsfaktor $B = 13.5$ ist 3.6, d. h. $\log H = 3.6$. Die Aktivierungsenergie von 45.9 kcal/Mol müsste sich also auf 6 Freiheitsgrade verteilen. Da das Ameisensäuremolekül 9 Freiheitsgrade hat, könnten alle Häufigkeitsfaktoren, die über dem theoretischen Wert $B \approx 10$ liegen, auf diese Weise erklärt werden. Wenn man aber, wie SCHWAB und NOLLER argumentieren, den kleinsten Aktivierungsenergien auch die kleinste Zahl der Freiheitsgrade zuzuordnen muss, darf man nicht die Differenz zwischen dem theoretischen Wert und dem grössten Häufigkeitsfaktor, sondern muss diejenige zwischen kleinstem und grösstem Häufigkeitsfaktor in Betracht ziehen. Diese Differenz ist dann $13.5 - 8.5 = 5$. $\log H = 5$ entspricht aber bei einer Aktivierungsenergie von 45.9 kcal/Mol 10 Freiheitsgraden. Die HINSHELWOOD-Beziehung kann also in diesem Falle die Verhältnisse schon nicht mehr erklären. Dabei ist es dem experimentellen Zufall zu verdanken, dass die Differenz der Häufigkeitsfaktoren und damit die Zahl der zur Deutung nötigen Freiheitsgrade nicht grösser ist, weil keine extremen Wertepaare von B und q gemessen wurden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass SCHWAB und HELL (Lit. 8) zur Erklärung des Kompen-sationseffektes bei dem Ameisensäurezerfall an Amalgamen 13 Freiheitsgrade benötigten. Es wurde der Vorschlag gemacht, ausser den 9 Freiheitsgraden der Ameisensäure die Freiheitsgrade des Hg mitzurechnen. Analog könnten wir in unsere Überlegungen die Freiheitsgrade der Tl-Legierungen mit einbeziehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Falle der flüssigen Tl-Legierungen das Phänomen der Thetaregel wohl gegeben ist, aber weder durch die Vorstellung der aktiven Zentren noch durch die Überlegung der Energieverteilung auf die Freiheitsgrade sicher zu erklären ist. Letztere Deutung hat allerdings der Thetaregel voraus, dass sie die Katalysatoroberfläche als homogen betrachtet, was natürlich im Falle flüssiger Katalysatoren eher einleuchten muss als die Existenz von aktiven Zentren.

Zuletzt seien zum Vergleich die charakteristischen Wertepaare von Häufigkeitsfaktoren und Aktivierungsenergien aus den Arbeiten SCHWAB und HOLZ (Lit. 21), SCHWAB und HELL (Lit. 8), SCHWAB und REITZNER (Lit. 9) und aus der vorliegenden Arbeit zusammengestellt (Abb. 31). Man erkennt, dass die Werte aus der Arbeit von SCHWAB und HOLZ noch am ehesten mit denen der vorliegenden Arbeit zusammen auf einer Geraden liegen, obwohl in ersterer Arbeit der Ameisensäurezerfall nicht an flüssigen, sondern an festen Ag-Legie-





rungen untersucht wurde. Die Werte aus der Arbeit SCHWAB und HELL (Ameisensäurezerfall an flüssigen Amalgamen) ergaben für sich allein eine etwas steilere Gerade. Auffällig klein sind die Häufigkeitsfaktoren an flüssigen Sn-Legierungen (SCHWAB-REITZNER). Offensichtlich ist die Beziehung zwischen Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie doch nicht vom Charakter des Katalysators völlig unabhängig. Ein weiterer Hinweis für diese Vermutung könnte die Tatsache sein, dass die Häufigkeitsfaktoren bei hochdotierten Bi-Legierungen mit weiterem Bi-Zusatz sukzessive kleiner werden (s. S. 16, 31).

2. Aktivierungsenergie

Da an der Oberfläche flüssiger Katalysatoren keine Gitterstrukturen existieren, darf man alle Änderungen der Aktivierungsenergie vorwiegend mit der elektronischen Struktur der betreffenden Legierung erklären. Leider ist über diese Struktur wenig bekannt. Es ist bis heute nicht geklärt, ob man sich auch im flüssigen Zustand ausgeprägte Energiezonen vorstellen darf, die den Leitfähigkeitsbändern der festen Metalle ähneln. Nach FRÖHLICH, WILSON und BERNAL (Lit. 22) darf man auch im flüssigen Zustand noch eine gewisse Nahordnung der Atome annehmen. Diese Annahme beruht im wesentlichen auf röntgenographischen Messungen flüssiger Metalle. In jüngster Zeit wurden solche Messungen von HENDUS (Lit. 23) durchgeführt. Aufgrund dieser Befunde ist es vielleicht sinnvoll, die oben aufgeführten katalytischen Ergebnisse mit hypothetischen Leitfähigkeitszonen zu interpretieren (vgl. auch SCHWAB und HELL, Lit. 8).

Wir unterteilen die dem Tl zulegierten Metalle in zwei Gruppen:

1. Pt, Au, Ag
2. Cd, In, Sn, Pb, Sb, Bi

Die Metalle der ersten Gruppe zählt man vom Standpunkt der Legierungstheorie nach HUME-ROTHERY zu den Metallen erster Art, die der zweiten zu den Metallen zweiter Art. Legiert man nämlich Metalle erster Art zu einem Metall zweiter Art, so darf man aufgrund vielfacher experimenteller Befunde bei der Ausrechnung der resultierenden Elektronenkonzentration pro Atom nicht sämtliche Valenzelektronen der zugeschlagenen Metalle in Rechnung setzen. Stellt man Legierungen des Tl mit Metallen zweiter Art her, so werden im allgemeinen für die zu errechnende Elektronenkonzentration/Atom sämtliche Valenzelektronen der zugeschlagenen Metalle berücksichtigt.

Nach früheren Arbeiten an festen Legierungskatalysatoren ist es angebracht, die katalytischen Eigenschaften solcher Legierungen mit dem Anstieg oder Absinken des Fermi-niveaus im Leitfähigkeitsband in Zusammenhang zu bringen. Da wir (zwar mit gewissen Vorbehalten) die Existenz von Leitfähigkeitsbändern auch in flüssigen Systemen annehmen wollen, bieten sich bei einer Interpretation

des Versuchsmaterials Beziehungen zwischen der Verschiebung der Fermikante und dem katalytischen Verhalten an. Im Falle der Ameisensäuredehydrierung, einer Donatorreaktion, bei der als ein die Aktivierung bestimmender Schritt der Übergang eines Elektrons vom Ameisensäuremolekül in das Leitfähigkeitsband des Katalysators angenommen wird, kann das Sinken der Aktivierungsenergie demnach mit der Erniedrigung, das Steigen der Aktivierungsenergie mit der Erhöhung des Ferminiveaus erklärt werden.

Nähere Diskussion:

a) Pt-Tl-Legierungen

Die Elektronenkonfiguration des Pt ist $5d^9 6s$. Nach EKMANN und SCHUBERT ist bei Pt mit einer Umgruppierung der Valenzelektronen zu rechnen. Es findet nämlich ein sog. Elektronenrücktritt statt, derart dass das einzelne $6s$ Elektron zur restlichen Auffüllung der $5d$ Schale herangezogen wird. (Nach HUME-ROTHERY beträgt die empirisch gefundene Elektronenzahl bei den Elementen der VIII. Gruppe 0.)

Die Elektronenkonfiguration des Pt lautet demnach $5s^2 5p^6 5d^{10}$. Legiert man Pt zu Tl, so finden wir gegenüber reinem Tl einen starken Abfall der Aktivierungsenergie (vgl. Abb. 29 auf Seite 30). Wir nehmen an, dass die $5d$ Elektronen des Pt beim Einbau in das Tl im Pt festgehalten werden und kein Elektron in das Leitfähigkeitsband des Tl übertreten kann. Die Elektronenkonzentration/Atom im Leitfähigkeitsband der Tl-Pt-Legierung nimmt daher ab, bzw. die Fermikante wird erniedrigt und damit auch die Aktivierungsenergie. (vgl. auch die verhältnismässig kleinen Aktivierungsenergien der festen Ag-Tl-Legierungen; SCHWAB und HOLZ, Lit. 21)

b) Au-Tl- und Ag-Tl-Legierungen

Nach MOTT und JONES (Lit. 24) ist die Konzentration der Leitfähigkeitselektronen in Au und Ag < 1 . Ein Elektronenrücktritt wie im Falle des Pt ist hier unmöglich, da die d -Niveaus bereits vollständig besetzt sind. Au und Ag werden daher mit ihren s -Elektronen mit einer Elektronenkonzentration/Atom von < 1 (MOTT und JONES, Lit. 24) in das „Leitfähigkeitsband“ des Tl eintreten. Die Konzentration der Leitfähigkeitselektronen der Legierung wird erniedrigt, aber nicht in solchem Masse wie im Falle der Pt-Legierungen. Tatsächlich finden wir eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die jedoch wesentlich geringer ist als die der Tl-Pt-Legierungen.

c) Cd-Tl-Legierungen

Bei Cd ist keine Änderung der Aktivierungsenergie mit Sicherheit zu beobachten. Wegen der Störung der Messungen durch den hohen Dampfdruck des Cd wollen wir die Versuchsergebnisse aber nicht diskutieren.

d) In-Tl-Legierungen

In besitzt bis auf die Hauptquantenzahlen dieselbe Elektronenkonfiguration wie Tl. Demnach sollte sich bei Zuschlag von In zum Tl in der Leitfähigkeits-elektronenkonzentration keine merkliche Änderung ergeben. Dies entspricht auch dem von uns gefundenen katalytischem Verhalten von Tl-In-Legierungen.

e) Sn-Tl- und Pb-Tl-Legierungen

Sn und Pb besitzen dieselbe AussenElektronenkonfiguration, Gegenüber Tl weisen sie ein p-Elektron mehr auf. Man sollte demnach in Analogie zu den bereits behandelten Systemen eine spürbare Elektronenkonzentrationsveränderung, eine Erhöhung des Ferminiveaus und damit ein Steigen der Aktivierungsenergie erwarten. Die Aktivierungsenergie bleibt aber praktisch konstant.

Nach theoretischen Arbeiten von FRIEDEL (Lit. 25) ist in vielen Fällen bei der Herstellung von Legierungen mit Metallen zweiter Art das Auftreten lokalisierter Elektronenterme zu erwarten, welche unterhalb der Kante des Leitfähigkeitsbandes liegen. (Auch aus der Halbleitertheorie ist beim Einbau von Störzentren analog das Auftreten von lokalisierten Termen bekannt.) Nach Aussage der FRIEDELschen Arbeiten werden bis zu relativ hohen prozentualen Zuschlägen die gegenüber dem Grundmetall überschüssig vorhandenen Valenzelektronen in lokalisierten Elektronentermen festgehalten, d. h. durch Einbau der Fremdatome wird die ursprüngliche Fermikante nicht verschoben. Erst von einer bestimmten Grenzzusammensetzung an, welche von dem legierten Element abhängt, treten die Valenzelektronen im Leitfähigkeitsband des ursprünglichen Metalls spürbar in Erscheinung. Mittels der Kernresonanzmethode, angewandt auf Metalle und Legierungen, ist es in neuerer Zeit möglich geworden zu entscheiden, ob derartige theoretische Voraussagen im Einzelfall zutreffen. Man misst hierbei die sog. Knight-Shift. Diese bedeutet eine Verschiebung der Resonanzfrequenz resonanzfähiger Atomkerne im Metallverband gegenüber der Resonanzfrequenz der freien Metallatome. Bei Legierungssystemen sollte man durch das Zufügen zusätzlicher Valenzelektronen eine proportional der Konzentration des Zuschlages ansteigende Knight-Shift feststellen können, da die Knight-Shift linear von der Elektronenkonzentration an der Fermigrenze abhängt.

Bei Sn-Tl- und Pb-Tl-Legierungen (Resonanzkern Tl) fanden BLOEMBERGEN und ROWLAND (Lit. 26) bis zu sehr hohen prozentualen Zusätzen keine ins Gewicht fallenden Knight-Shifts. Dies kann mittels oben angeführter theoretischer Vorstellung (FRIEDEL) erklärt werden.

In unserem Fall der Sn-Tl- und Pb-Tl-Legierungen steht die konstant bleibende Aktivierungsenergie in Einklang mit der nicht feststellbaren Knight-Shift bei diesen Legierungen. Wir möchten hieraus folgern, dass auch bei flüssigen Sn-Tl- und Pb-Tl-Legierungen bis zu einem Zuschlagsprozentsatz von mehr als 50% die überschüssigen Valenzelektronen des Sn und Pb weitgehend in lokalisierten Termen festgehalten werden.

f) Sb-Tl-Legierungen

Bei Sb-Tl-Legierungen finden wir einen merklichen Anstieg der Aktivierungsenergie. Für dieses System liegen leider keine Messungen der Knight-Shift vor, welche einen Vergleich mit unseren katalytischen Ergebnissen zulassen würden. Es ist anzunehmen, dass das eine p-Elektron, welches Sb mehr besitzt als Sn und Pb, bevorzugt im „Leitfähigkeitsband“ des Tl eingebaut wird. Anders ausgedrückt: Das zusätzliche p-Elektron des Sb kann offenbar nicht mehr in die möglicherweise auch hier existierenden FRIEDEL-Terme eingebaut werden. Der Anstieg der Aktivierungsenergie steht somit wahrscheinlich in Zusammenhang mit einem Anstieg der Fermikante.

g) Bi-Tl-Legierungen

Nach Messung der Knight-Shift von Bi-Tl-Legierungen (BLOEMBERGEN und ROWLAND, Lit. 26), erfolgt bis zu einem hohen Legierungsgrad der Einbau der im Bi gegenüber dem Tl überschüssigen Valenzelektronen auf FRIEDEL-Termen. Bei 60% Bi treten offenbar Elektronen des Bi in das Leitfähigkeitsband des Tl ein. BLOEMBERGEN und ROWLAND fanden starke Knight-Shifts. Wir fanden eine deutliche Erhöhung der Aktivierungsenergie von 30% bis 60% Bi (vgl. Abb. 8). Bei festen Tl-Legierungen tritt bei dem Mischungsverhältnis von etwa 60% Bi ein deutliches Maximum der Leitfähigkeit auf (vgl. Abb. 7). Bei höheren Bi-Konzentrationen bildet sich wahrscheinlich Bi_5Tl_3 aus (vgl. auch entsprechende Suszeptibilitätsmessungen der festen Bi-Tl-Legierungen, DAVID und SPENCER (Lit. 28)). Die Fermikante kann dadurch absinken. Wir erhalten dementsprechend bei Konzentrationen, die höher sind als 60% Bi, eine kleinere Aktivierungsenergie; analog sind auch im festen Zustand die Leitfähigkeiten der Legierungen kleiner. (Die Berechtigung, bei Ausbildung einer Verbindung ein Sinken des Ferminiveaus anzunehmen, ergibt sich auch aus der Arbeit von ILSCHNER und WAGNER (Lit. 27). Sie beobachteten ein Leitfähigkeitsminimum der flüssigen Mg-Bi-Legierungen bei einer Zusammensetzung, die der Verbindung Mg_3Bi_2 entspricht.)

Man kann die Frage stellen, warum bei Bi-Tl-Legierungen bis zu relativ hohen Legierungsgraden keine Knight-Shift feststellbar ist, d. h. ein Einbau von Elektronen in FRIEDEL-Termen möglich ist, während bei Sb, das doch dieselbe Zahl von Valenzelektronen hat, schon bei geringen Dotierungen der Übertritt der gegenüber Tl überschüssigen Elektronen in das „Leitfähigkeitsband“, d. h. eine Erhöhung der Aktivierungsenergie erfolgt. Eine Erklärung hierfür ist vielleicht in Folgendem zu finden: Die Potentialtöpfe des Sb sind weniger tief als die des Bi. Das kann bedeuten, dass die FRIEDEL-Terme des Bi tiefer unter der Kante des Leitfähigkeitsbandes des Tl liegen als die des Sb, und dass darum bei Zugabe von Bi zu Tl die zusätzlichen Valenzelektronen noch bei höheren Zuschlagskonzentrationen auf lokalisierten Termen festgehalten werden.

Im allgemeinen kann gesagt werden, dass die katalytischen Versuchsergebnisse recht gut mit der FRIEDELschen Theorie der lokalisierten Elektronenterme zu erklären sind, obwohl der Vorbehalt zu machen ist, dass FRIEDELs Überlegungen für den festen Zustand gelten, während wir in flüssiger Phase arbeiteten. Es bleibt abzuwarten, ob die Kernresonanzmessungen auch dann noch mit unseren Messungen parallel laufen, wenn sie an flüssigen Legierungen vorgenommen werden.

VIII. Zusammenfassung

In einer umgewandelten Strömungsapparatur nach SCHWAB wurde die Dehydrierung der Ameisensäure an Legierungen der Systeme Tl-Pt, Tl-Au, Tl-Ag, Tl-Cd, Tl-In, Tl-Pb, Tl-Sn, Tl-Sb, Tl-Bi im Temperaturbereich von 385 bis 490°C untersucht.

Der störende Umsatz an der Glasoberfläche wurde dadurch eliminiert, dass man die Metalloberfläche im Reaktionsgefäß genügend gross wählte. Viel weniger störend als der Glaswert war für die Messungen selbst das Übergehen von sehr wenig Tl-Formiat zusammen mit der unzersetzten Ameisensäure. Die durch den dauernden Tl-Verlust eintretenden Verschiebungen der Zusammensetzungen konnten anhand von quantitativen Analysen der Legierungen korrigiert werden.

Die Aktivierungsenergie vom flüssigen Tl betrug im Durchschnitt 34,7 kcal/Mol, der Häufigkeitsfaktor 10,6.

Bei Zusatz von Metallen der 0. Gruppe (Pt) und der 1. Gruppe (Au, Ag) wird die Aktivierungsenergie erniedrigt, bei Zusatz von Metallen der 2., 3. und 4. Gruppe (Cd, resp. In, resp. Sn und Pb) änderte sich die Aktivierungsenergie nicht. Bei Zusatz von Metallen der 5. Gruppe (Sb, Bi) stieg die Aktivierungsenergie an (vgl. Abb. 29, S. 30).

Ein besonderes Verhalten zeigten die Bi-Tl-Legierungen. Die Aktivierungsenergie stieg hier erst nach Zugabe von mehr als 30% Bi, durchlief zwischen 50 und 60% ein Maximum und erreichte bei etwa 63% Bi einen dann konstant bleibenden Wert.

Das Verhalten der Aktivierungsenergie wurde anhand der Theorie der lokalisierten Elektronenzustände nach FRIEDEL gedeutet, welche durch Kernresonanzmessungen erhärtet ist.

Das Phänomen der Thetaregel ist einigermaßen erfüllt, die Thetatemperatur beträgt 556°C. Die Erklärung des Phänomens bei flüssigen Katalysatoren macht nach wie vor Schwierigkeiten.

Literaturverzeichnis

- 1.) H. S. Taylor, Z. Elektrochemie, 35, 542 (1929)
- 2.) G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. Elektrochemie, 35, 573 (1929)
- 3.) G. M. Schwab und H. H. Martin, Z. Elektrochemie, angew. physik. Chemie,
43, 610 (1937)
- 4.) Steacie und Elkin, Proc. Roy. Soc., A 142, 457 (1933)
- 5.) J. E. Adadurow und P. D. Didenko, J. A. C. S., 58, 691 (1934)
- 6.) G. Rienäcker und G. Resch, Abh. D. Akad. Wiss., Berlin, 3, 12 (1955)
- 7.) G. M. Schwab, Z. Elektrochemie, 53, 274 (1949)
- 8.) G. M. Schwab und A. Hell, Z. Elektrochemie, 61, 6 (1957)
- 9.) G. M. Schwab und B. Reitzner, München 1958 Diss. und Dipl. Arb. Reitzner
1957
- 10.) M. Hansen, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill Book Company Inc.,
Second Edition 1958
- 11.) Gmelins Handbuch, Syst. Nr. 38, Thallium, S. 159
- 12.) H. Lux, Praktikum der quant. anorg. Analyse, München, J. F. Bergmann
Verlag, 1949
- 13.) Gmelins Handbuch, Syst. Nr. 38, Thallium, S. 197
- 14.) " " " " " " S. 169
- 15.) " " " " " " S. 181 ff.
- 16.) F. H. Constable, Proc. Roy. Soc., A 108, 355 (1925)
- 17.) G. M. Schwab und E. Cremer, Z. phys. Chem., A 144, 243 (1929)
- 18.) G. M. Schwab und N. Theophilides, J. Phys. Chem., 50, 436 (1946)
- 19.) C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems,
Oxford 1953
- 20.) G. M. Schwab und H. Noller, Z. Elektrochem., 58, 762 (1954)
- 21.) G. M. Schwab und G. Holz, Z. anorg. allg. Ch. 252, 205 (1944)
- 22.) H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer Berlin 1935
Wilson, Theory of Metals, Cambridge 1936
J. D. Bernal, Trans Far. Soc., 33, 38 (1937)
- 23.) H. Hendus, Z. Naturf., 2a, 505 (1947)
- 24.) Mott und Jones, Structure of Metals and Alloys, OUP 161 (1936)
- 25.) J. Friedel, J. Phys. Rad., 16, 444, (1955)
Advances in Physics, 3, 466 (1954)
- 26.) N. Bloembergen u. T. J. Rowland, Acta Metallurgica, 1, 731 (1953)
- 27.) B. R. Ilschner und C. Wagner, Acta Metallurgica, 6, 712 (1958)
- 28.) A. W. David und J. F. Spencer, Trans. Far. Soc. 32, 1512 (1936)

Lebenslauf

Ich, Bodo Schaaf, geboren am 14. August 1930 in Berlin, als Sohn des Kaufmanns Bodo Schaaf und seiner Frau Maria, geb. Wieschebrink, besuchte seit April 1936 die Volksschule und später das humanistische Lessing-Gymnasium in Frankfurt am Main. Durch die Kriegswirren waren einige Umschulungen notwendig, die zur Folge hatten, dass ich von 1946-1949 die realistische Schlaun-Schule zu Münster in Westfalen besuchte. Mein Abitur erhielt ich im Alten Realgymnasium in München im Jahre 1950. Seit November 1950 studiere ich an der hiesigen Universität Chemie, im Winter 1953 begann ich, Vorlesungen an der Staatswissenschaftlichen Fakultät zu hören. Im Sommer 1956 legte ich die mündliche Diplom-Prüfung für Chemie ab.

